

DE1947251

Publication Title:

SOLID-LIQUID CONTINUOUS COUNTERCURRENT PURIFIER METHOD AND APPARATUS

Abstract:

At least one component of a multicomponent molten mixture is separated from the mixture and purified by introducing the mixture into the recovery section of an array of apparatus comprising a recovery section, a refining section and a purifying section. The recovery and purifying sections each have helical scraper-conveyors to move crystals through them, increasing cross sectional areas in the direction of crystal progression and downward temperature gradients in the direction of liquid and reflux movement which is countercurrent to the crystal progression. The feed mixture is introduced to the recovery section near its junction with the refining section and flows in the countercurrent or reflux direction. Crystallization occurs at a certain temperature encountered in the recovery section and the crystals grow and are purified as they are moved by the scraper-conveyors through the recovery and refining sections and into the purifying section and purify by gravitational movement through the countercurrent molten reflux. At the end of the progression through the purifier, the crystals are remelted and withdrawn as substantially pure preselected component.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Patent Logistics, LLC

BEST AVAILABLE COPY

52  
  
10  
11  
21  
22  
43  
  
**Offenlegungsschrift 1947 251**

Aktenzeichen: P 19 47 251.6  
Anmeldetag: 18. September 1969  
Offenlegungstag: 6. Mai 1970

Ausstellungspriorität: —

53  
52  
53  
31  
  
Unionspriorität:  
Datum: 18. September 1968  
Land: Australien  
Aktenzeichen: 43524-68

54  
  
Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Abscheiden eines reinen Bestandteiles aus einer Mehr-Komponenten-Mischung

61  
62  
71  
  
Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder:

Union Carbide Australia Ltd., Sydney

Vertreter:

Buschhoff, Dipl.-Ing.; Hennicke, Dipl.-Ing.; Vollbach, Dipl.-Ing.;  
Patentanwälte, 5000 Köln

72  
  
Als Erfinder benannt: Brodie, John Alfred, Eastwood, New South Wales (Australien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DE 1947 251

1947251

Aktenz.

Reg.-Nr.

Ui 201

bitte angeben

KÖLN, den 15.9.69:st

P a t e n t a n m e l d u n g

der Firma:

Union Carbide Australia Limited, Caltex House, 167 Kent Street,  
Sydney, Australien

---

"Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Abscheiden eines reinen Bestandteiles aus einer Mehrkomponenten-Mischung"

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden mindestens eines Bestandteiles in sehr reiner Form aus einer Vielkomponenten-Mischung und hat einen nach dem Gegenstromprinzip kontinuierlich arbeitenden Reinigungsapparat für Flüssigkeits-Feststoff-Gemische zum Durchführen des Verfahrens zum Gegenstand.

Es ist bekannt, daß es dort, wo nahe beieinanderliegende Siedepunkte oder Wärmestabilität von assoziierten Stoffen bei der

009819/1661

BAD ORIGINAL

Trennung dieser Stoffe durch Destillation große Schwierigkeiten bereiten, es vorteilhaft sein kann, sich den Kristallisationsverfahren zuzuwenden, wenn die Schmelzpunkte der Stoffe genügend weit auseinanderliegen, um einen Erfolg zu versprechen.

Mit einer Kombination von Kristallisatoren und Reinigungsapparaten und mit wahlweisem Hinzufügen von Lösungsmitteln ist eine komplizierte Technologie entwickelt worden, um auf diese Weise eine Trennung zu erreichen. Man nahm seine Zuflucht zu Sieben oder Gittern, zu porösen Kolben, zu einer pulsierenden Arbeitsweise und zu einer Vielfalt von Vorrichtungen zum Bewegen der Kristalle und der Flüssigkeit. Durch diese Technologie wurden bedeutende Vorteile erzielt. Es ist jedoch einem Fachmann bekannt, daß es oft verhältnismäßig einfach ist, einen 99 % reinen Stoff zu erhalten im Vergleich mit dem Aufwand und der Anstrengung, die erforderlich ist, eine Reinheit von 99,99 % in einem fabrikmäßigen Verfahren mit wirtschaftlichem Nachsatz zu erreichen. Tatsächlich gibt es eine Anzahl von Berichten in der einschlägigen Literatur, die darauf hindeuten, daß die maßstabsgerechte Vergrößerung von Laborgröße auf eine Versuchsanlage nicht gerade einfach ist und insoweit sind einige Probleme als unüberwindlich erkannt worden.

Mit der vorliegenden Erfindung ist es möglich, im fabrikmäßigen Verfahren Reinheitsgrade von über 99,99 % zu erreichen.

009819/1661

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit einem hohen thermischen und thermodynamischen Wirkungsgrad durchgeführt werden kann, ganz abgesehen davon, daß die Einrichtung von vergleichsweise einfacher Konstruktion ist. Es darf angenommen werden, daß die große Reinheit und der hohe Wirkungsgrad in den neuen Merkmalen des Verfahrens und der sich hieraus ergebenden Ausgestaltung der Vorrichtung ihre Ursache haben, die sich bedeutend von den nach dem Stande der Technik bekannten Vorrichtungen unterscheiden.

Die Erfindung hat ferner den Vorteil, daß die Parameter von Konstruktion und Wirkungsweise in einer derartigen Beziehung zueinander stehen, daß sie im Bedarfsfalle leicht einer Computersteuerung angepaßt werden können, obgleich einzusehen ist, daß bei bestimmten Konstruktionsparametern der Vorrichtung eine bemerkenswerte Änderung notwendig sein wird, falls eine vollständige Änderung im Zuführungsgut oder den Gewinnungsprodukten eintritt. Wo Aufgabegüter unter geringen Schwankungen leiden, können die Verfahrenparameter eingestellt werden, um ein gleichmäßiges Arbeiten zu erreichen; größeren Schwankungen kann mit geringen Änderungen, beispielsweise mit einer Verschiebung des Aufgabegut-Einlaßpunktes, oder mit dem Einbau von vergleichsweise einfachen, Überströme absorbierenden Zonen begegnet werden. Große Wechsel erfordern eine Konstruktionsänderung, oder eine Neueinrichtung der Vorrichtung, die jedoch keinen

009819/1661

- 4 -

BAD ORIGINAL

großen Neubau erfordert, wie sich später in der Besprechung der Ausführungsformen der Vorrichtung herausstellen wird, die nach der Erfindung benutzt werden können.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß in einer vollständig geschlossenen, in einem Stück zusammenhängenden Vorrichtung innerhalb der durch jedes Eutektikum gesetzten Grenzen eine der Komponenten eines Aufgabegutes vollständig abgeschieden werden kann. Dies ist dort von größter Wichtigkeit, wo gefährliche oder giftige Substanzen eingeschlossen sind oder wo ein Arbeiten unter Druck gewünscht wird.

Wenn auch die vorliegende Erfindung in erster Linie am Trennen von Mischungen organischer Stoffe beschrieben wird, ist es doch einleuchtend, daß sie auch für Lösungen geeignet ist, wo die in unserer Beschreibung flüssige Phase des Gleichgewichts durch eine gesättigte Lösung ersetzt wird, welcher Ausdruck eine wässrige Lösung eines im wesentlichen nicht schmelzbaren anorganischen Salzes einschließen mag.

Ein Verfahren zum Abscheiden von mindestens einem Bestandteil in sehr reiner Form aus einem Viel-Komponenten-Gemisch besteht darin, daß das als Gemisch vorliegende Aufgabegut auf einer Fließstrecke mit stetig fallendem Temperaturgradienten kontinuierlich abgekühlt und die hierbei sich bildenden Kristalle des abzuschheidenden Bestandteiles im Gegenstrom zum

Aufgabegut auf mechanischem Wege aus diesem ausgetragen, geschmolzen und mindestens teilweise als reines Gewinnungsprodukt abgezogen werden. Insbesondere hat die Erfindung ein Verfahren zum Abscheiden von wenigstens einer Komponente in sehr reiner Form aus einer Viel-Komponenten-Mischung zum Gegenstand, bei dem die Mischung in einen nach dem Gegenstromprinzip kontinuierlich arbeitenden Reinigungsapparat für Flüssigkeits-Feststoff-Gemische, bestehend aus einem in Reihe hintereinander geschalteten Reinigungsteil, einem Läuterungsteil und einem Kristalle bildenden Abscheideteil, an einer Stelle nahe der Verbindungsstelle von Abscheideteil und Läuterungsteil zugeführt wird und die durch folgende Merkmale gekennzeichnet ist:

Erzeugung eines (in Fortsetzung eines Temperaturgradienten im Reinigungsteil) von der Verbindungsstelle des Läuterungsteils mit dem Reinigungsteil aus bis zu dem dem Reinigungsteil abgewandten Ende des Abscheideteiles stetig fallenden Temperaturgradienten durch einen über die Länge des Läuterungs- und Abscheideteiles kontinuierlichen Wärmeabzug;

Aufrechterhaltung einer Fließgeschwindigkeit der flüssigen Phase an jedem Punkt in einer zur Richtung der Kristallbewegung entgegengesetzten Richtung, wobei diese Geschwindigkeit größer ist als die Rückmischgeschwindigkeit der Flüssigkeit an dem genannten Punkt unter dem Einfluß der Rührarbeit, des Kristalltransportes und der Konvektionsinstabilität;

009819/1661

In-Schwebe-halten der kristallinen Phase in der flüssigen Phase im Abscheide-, Läuterungs- und Reinigungsteil in einem Zustand zwischen Sedimentation und Verflüssigung durch genaue Steuerung der Rührmittel und der Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit;

wo erforderlich, Erwärmung aller unglätteten Flächen durch eine so kleine Wärmezufuhr, daß ein Kristallansatz an unglätteten Flächen in dem Abscheide- und Läuterungsteil vermieden wird;

adiabatische Behandlung des vom Rückfluß durchflossenen Reinigungsteiles, die nur durch eine über dessen Länge geringe Wärmezufuhr modifiziert wird, um mindestens die Temperatur der Wandung und Rührmittel gerade oberhalb des Kristallisationspunktes der sich unmittelbar neben diesen Flächen befindenden Flüssigkeit zu halten;

ein langsamer Transport der Kristalle von der Kristallbildenden Abscheidestation durch den Läuterungsteil zu dem Reinigungsteil, um den Berührungsausgleich mit der im Gegenstrom fließenden Flüssigkeit so groß wie möglich zu machen und das erforderliche Kristallwachstum zu ermöglichen und auf diese Weise die gewünschte Größe und Reinheit der Kristalle zu erzeugen, die schließlich in den Reinigungsteil eingespeist werden.

009819/1661

BAD ORIGINAL



Die Hintereinanderschaltung eines Reinigungsteiles, eines Läuterungsteiles und eines Kristalle bildenden Abscheideteiles mit einem Aufgabeguteinlaß in oder nahe bei der Verbindungsstelle des Läuterungsteiles und des Abscheideteiles, einem Reinproduktauslaß an dem an der Aufgabestelle entfernt liegenden Ende des Reinigungsteiles und eine zweite, oder "Mutterflüssigkeit"-Auslaßstelle an dem dem Aufgabeguteinlaß abgewandten Ende des Abscheideteiles stellt eine Entwicklung des "zentralgespeisten" ("center-fed") Typs eines zum Stand der Technik gehörenden Kristallisationsturmes dar. Sie unterscheidet sich jedoch in Konstruktion und Wirkungsweise von der "end-gespeisten" (end-fed) Kristallisationssäule durch Merkmale, die für einen kristallbildenden Teil und einen Reinigungsteil charakteristisch sind, die ohne die Begrenzungen und Einschränkungen des Verfahrens nach der Erfindung arbeiten. Insbesondere ist darauf hinzuweisen, daß die "end-gespeisten" Kristallisationstürme nach dem Stand der Technik Blitzkühler ("flash chillers") beim Einführen in den Reinigungsteil benutzen, wobei die Kühlmittelzirkulation dieser Kühler so getroffen ist, daß sich ein Temperaturgradient ergibt, der von der Verbindungsstelle des Kühlers mit dem Reinigungsteil zu dem vom Reinigungsteil abgewandten Aufgabeguteinlaß ansteigt. Dies bedeutet, daß die "end-gespeiste" Kristallisationssäule mit einer Tieftemperatureinspeisung in den Läuterungsteil arbeitet.

Es ist ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Erfindung, daß das Verfahren mit einem stetig fallenden (nicht notwendigerweise linearen) Temperaturgradienten arbeitet, der von der Verbindungsstelle des Läuterungsteiles mit dem Reinigungsteil zum Aufgabeguteinlaß und kontinuierlich von dem Aufgabeguteinlaß über die Länge der Abscheidestation zu dem Flüssigkeitsauslaß an dem dem Reinigungsteil abgekehrten Ende des Abscheideteiles fällt: das bedeutet, daß der im Gegenstrom arbeitende Reinigungsapparat nach der Erfindung mit einem Aufgabegut arbeitet, dessen Temperatur praktisch mit der Temperatur im Apparat identisch ist, wenn dieses Aufgabegut in der Nähe der Verbindungsstelle von Läuterungs- und Abscheideteil eintritt. Diese Temperatur liegt in der Mitte zwischen der niedrigen Temperatur am Auslaßende des Abscheideteiles und der höchsten Temperatur im Läuterungsteil an der Stelle, wo der Rückfluß vom Reinigungsteil her eintritt.

Man wird ferner erkennen, daß dieser längs des Läuterungs- und Abscheideteiles fallende Temperaturgradient, wenn er sich mit dem langsamen Kristalltransport und dem maximalen Berührungsgleichgewicht verbindet, <sup>der</sup> ~~das~~ für weitere Bestandteile der Erfindung erforderlich ist, bedeutet, daß die durch diese Abschnitte transportierten Kristalle nacheinander eine Reihe von Gleichgewichtszuständen durchlaufen, die durch eine ansteigende Temperatur gekennzeichnet sind. Folglich kann die Länge des Läuterungs- und Abscheideteiles und die Temperatur-

differenz zwischen ihren einander abgewandten Enden die Zahl der "Äquivalenzflächen" (equivalent plates) bestimmen, die nach den Ausdrücken des Flüssigkeit-Feststoff-Zusammensetzung-Diagrammes in diesen Abschnitten zur Reinigung einer Mischung erhältlich sind.

Bei der praktischen Durchführung der Erfindung erfordert dieses Temperaturgefälle in Richtung des Flüssigkeitsstromes im Gegenstrom-Reinigungsapparat, daß der Kühlmittelkreislauf dem Flüssigkeitsstrom entgegengesetzt gerichtet ist, was den hieraus sich ergebenden Vorteil eines erhöhten thermodynamischen und thermischen Wirkungsgrades zur Folge hat. Je nach der erforderlichen Temperatur und Wärmelast können ein oder mehrere Kühlmittelkreisläufe verwendet werden.

Eine getrennte Durchflußmengen- und Temperatursteuerung des in dem Läuterungsteil und dem Abscheideteil im Gegenstrom fließenden Kühlmittels gestattet die Überwachung der Temperaturänderung des Verfahrens in jedem Vorrichtungsteil.

Nach der Erfindung ist es ferner erforderlich, daß bei Durchführung des Verfahrens die Fließgeschwindigkeit der flüssigen Phase (sei es durch das Kristallbett hindurch oder sei es in einer über diesem liegenden Schicht) zu der Kristallbewegung entgegengesetzt gerichtet ist und eine Größe aufweist, die den unter dem Einfluß der Rührarbeit, des Kristalltransportes

und der Konvektionsinstabilität hervorgerufene Rückmischung von Flüssigkeit auf einem Minimum hält. Viele bekannte Vorrichtungen verwenden Rührwerke oder Fördermittel, die mit vergleichsweise hohen Geschwindigkeiten arbeiten. Diese haben unausweichlich eine Turbulenz und einen Rückmischeneffekt zur Folge, der dazu führt, den in der kristallinen Phase bei der Reinigung erzielten Fortschritt zu verneinen.

Auf der anderen Seite besteht infolge der Durchflußmöglichkeit durch das Kristall-Flüssigkeitsgemisch der Kratzförderer<sup>flügel</sup> noch eine Tendenz zu örtlicher Rückmischung, auch wenn man die Fördermittel des Apparates nach der Erfindung in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der beginnenden Verflüssigung des Kristallbettes im Apparat mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 0,63 bis 1,9 cm/sec. arbeiten läßt.

Da weiterhin eine Flüssigkeitsschicht immer die Neigung hat, an Kristallflächen und zwischen benachbarten Flächen von Kristallagglomeraten hängenzubleiben, derart, daß sie mit dem Kristall entgegen der Richtung des sie umgebenden Flüssigkeitsstromes fortgeführt wird, ist es wichtig, von einer solchen Flüssigkeitsschicht so viel wie möglich "abzuscheren" ("shearing-off") und ihre Dicke zu vermindern. Die bei der Erfindung verwendeten Rührwerke sind so ausgestaltet, daß diese Arbeit erleichtert wird.

Bei bestimmten Systemen besteht auch die Möglichkeit, daß eine Mutterflüssigkeit, aus der eine Komponente durch Kristallisation und Herabsetzung der Temperatur abgeschieden ist, eine höhere Dichte hat als die ursprüngliche Lösung oder eine solche, aus der eine Komponente nur teilweise abgeschieden ist. Eine solche Mutterflüssigkeit mit höherer Dichte kann bei gewissen Ausgestaltungen des Apparates die Neigung haben, unerwünscht in Bereiche abzusinken, die ein vergleichsweise reines Gewinnungsprodukt enthalten.

Das Verfahren nach der Erfindung bezweckt, alle und jede dieser Rückmisch Tendenzen wirksam zu überwinden und zu begrenzen. Hierbei besteht natürlich eine Schwierigkeit darin, daß die Fließgeschwindigkeit der flüssigen Phase im Verhältnis zu der Fließgeschwindigkeit der kristallinen Phase über die ganze Länge des Gegenstromreinigers immer ein gewisses Mindestmaß überschreiten soll. Die Kristall-Flüssigkeitsmischung muß aus ihr abgeschiedenes Kristall zur Durchführung des Verfahrens aufweisen und die flüssige Phase muß durch Ablagerung von Kristall aus ihr unter dem Einfluß einer niedrigeren Temperatur kontinuierlich verkleinert werden. Aus diesem Grunde wird das Verfahren nach der Erfindung so durchgeführt, daß die gewünschten Geschwindigkeiten der kristallinen und flüssigen Phase längs der Läuterungsstation und der Abscheidestation dadurch erreicht werden, daß sowohl der Läuterungsteil als auch der Abscheideteil so ausgestaltet sind, daß ihre Netto-

Querschnitts-Durchflußflächen mit der Länge abnehmen, wobei die Enden mit hoher Temperatur und einer großen Flüssigkeit- und Kristallmenge einen größeren Querschnitt haben als die Enden mit der niedrigen Temperatur und einer verhältnismäßig kleineren Flüssigkeit- und Kristallmenge.

Für Konstruktionszwecke wird angenommen, daß eine Reihe von parallelwandigen Behältern mit stufenweise abnehmendem Querschnitt einem sich verjüngenden Behälter gleichwertig ist.

Es liegt im Sinne der Erfindung, daß der Grad des <sup>Ausgleichs</sup> ~~Gleichge-~~ wichtes ein Maximum erreichen muß. Aus diesem Grunde wird zusätzlich zur Steuerung des Flüssigkeitrückflusses die Steuerung der kristallinen Phase vorgesehen. Falls die kristalline Phase sedimentiert, ergibt sich ein mangelhafter Austausch und ein mangelndes Gleichgewicht mit der flüssigen Phase. Wenn die kristalline Phase flüssig wird, tritt eine übermäßige Rückmischung von Kristall und ein Durchsatzverlust auf. Es ist bekannt, daß es bei fest-flüssigen Systemen einen Zustand gibt, der zwischen der Sedimentation und der Verflüssigung liegt, wenn sich das Bett der festen Teilchen erweitert hat, aber die festen Partikel sich nicht frei durch das vergrößerte Feststoffbett bewegen können.

Mit der Erfindung wird deshalb danach getrachtet, die Rührwerkzeuge und die Geschwindigkeit des Flüssigkeitsstromes sowohl im Abscheideteile als auch im Läuterungsteil und dem

009819/1661

Reinigungsteil so zu steuern, daß die kristalline Phase als ein sich bewegendes Bett in der flüssigen Phase zwischen Sedimentation und Verflüssigung in Schwebe gehalten wird. In Übereinstimmung mit diesem Erfordernis kann ein Rührwerk mit der sehr geringen Umfangsgeschwindigkeit von 0,305 bis 1,52 m/min. arbeiten, die in einem großen Gegensatz zu den bisher verwendeten Geschwindigkeiten steht.

Das Rührwerk im Reinigungsteil ist so gestaltet und seine Rotationsgeschwindigkeit ist so ausgelegt, daß in <sup>jeder</sup> ~~einer~~ horizontalen Ebene Gleichgewicht erreicht, der nachteilige Effekt eines Flüssigkeitskanals vermieden, Rückmischung von Flüssigkeit und Kristall auf ein Minimum zurückgeführt, eine Agglomeration von Kristallen verhindert und die Dicke der einem jeden Kristall anhaftenden Flüssigkeitsschicht auf ein Minimum herabgesetzt und diese Flüssigkeitsschicht gestört wird.

Eine besondere Form der Ablagerung von Feststoffen tritt dort ein, wo Kristalle auf ungeglätteten Flächen, wie beispielsweise Achslagern, Teilen von Rührwellen und den flachen Seiten von Kratzermessern wachsen, die durch Wärmeableitung zu anderen Teilen mit niedrigerer Temperatur oder bei den Kratzermessern durch mechanische Berührung mit den gekühlten Wandflächen des Behälters oder einer an diesen angelagerten Feststoffschicht abgekühlt werden. Alle diese Anhäufungen sind

009819/1661

der einwandfreien Funktion der mit der Erfindung verwendeten Vorrichtung hinderlich. Da die Erfindung fordert, daß sich die Rührwerke langsam drehen, ist es unwahrscheinlich, daß sich solche Kristallmassen, wenn sie loskommen sollten, aufbrechen, um den Gleichgewichtszustand herzustellen.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung besteht deshalb darin, daß das Verfahren dort, wo es notwendig ist, solch Kristallaufbau, -ablagerung und -wachstum zu verhindern, eine geringe, gleichmäßig verteilte Wärmezufuhr zu solchen ungeglätteten Flächen erlaubt. Elektrische Behandlung mit Einführung des Stromes durch eine Rührwerkswelle ist ein wirksames Mittel, um eine solche Wärmezufuhr zu erreichen.

Es ist bei einem senkrecht angeordneten Reinigungsteil bekannt, einen "Rückfluß" ("Reflux") durch Zufuhr von Wärme zum Austragsende eines solchen Reinigungsteiles zu schaffen, um das Schmelzen, den Abzug eines Teiles der Schmelze als "Gewinnungsprodukt" ("Product") und das Rückführen des Schmelzenrestes als Rückfluß im Gegenstrom zu einem herunterrutschen des Kristallbett durchzuführen. Einige zum Stand der Technik gehörende, end-gespeiste Kristallisationssäulen fördern einen derartigen Rückfluß unterhalb der Spitze des Reinigungsteiles mit Hilfe von Sieben oder porösen Kolben aus. Bei der Erfindung dagegen wird mit einem Rückfluß gearbeitet, der in den Läuterteil zurückkehrt. Die bisher bekannten, end-gespeisten



Kristallisationssäulen benutzen für jedes vorgegebene Material für den Reinigungsteil ein Aufgabegut, das schnell gebildet und bei einer Temperatur eingeführt wird, die erheblich niedriger liegt, als die bei der Erfindung erforderliche Temperatur. Nach der Erfindung ist es erforderlich, daß die dem Reinigungsteil zugeführten Kristalle und die anhaftende Flüssigkeit eine Temperatur haben, die höher ist, als die der vorbekannten, end-gespeisten Kristallisationssäulen und daß sie sich unter Verfahrensbedingungen gebildet haben, die in den vorher näher erläuterten Läuterungs- und Abscheideteilen erreichbar sind. Bei einigen vorbekannten, end-gespeisten Kristallisationssäulen wird das Kristallbett im Reinigungsteil mit Kolben verdichtet und bei anderen wird eine pulsierende Rührarbeit angewendet. Nach der Erfindung dagegen wird im Reinigungsteil ein Kristallbett in einem Zustand zwischen Sedimentation und Verflüssigung gehalten, wobei sich das Kristallbett vorzugsweise unter der Wirkung der Schwerkraft entgegen dem kontinuierlich fließenden Gegenstrom der Rückflußflüssigkeit formen und fortbewegen und sich nach der geringen, durch die sich sehr langsam drehenden Rührwerkzeuge hervorgerufene Störung wieder neu bilden kann. Außerdem wird mit der Erfindung vorgeschlagen, daß der Reinigungsteil adiabatisch arbeiten soll, lediglich modifiziert durch eine geringe Wärmezufuhr, um wenigstens die Temperatur der Wandung und der Rührwerkzeuge über dem Kristallisationspunkt der unmittelbar daneben sich befindenden Flüssigkeit zu halten. Hierzu gehört der Ausgleich von Wärmeverlusten infolge

der Leitfähigkeit längs der Wand des Reinigungsteiles und der Rührwerkzeuge.

Die Leistungsfähigkeit eines mit Schwerkraft arbeitenden Reinigungsteiles wächst mit der Größe der Kristalle. In der Regel bilden sich große Kristalle nicht bei schockartiger Abkühlung und steilen Temperatur/Zeitgradienten. (Bei einer gegebenen Kristalltransportziffer kann ein Temperatur/Zeit-Gradient in einen Temperatur/Längengradienten umgewandelt werden.) Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird deshalb daraufhingearbeitet, daß die Kristalle, die sich in dem Abscheideteil bilden, nur langsam durch diesen und durch den Läuterungsteil hindurchgeführt werden. Hierdurch wird sichergestellt, daß die Kristalle einem kleinen Temperatur/Zeitgradienten unterworfen werden. Wo erforderlich, sind die Abscheide- und/oder Läuterungsstationen um so viel länger ausgebildet, daß <sup>der</sup> ~~das~~ Berührungsgleichgewicht <sup>ausgleich</sup> zwischen Kristall und Flüssigkeit in diesen Zonen eines kleinen Temperatur/Zeitgradienten ein Maximum erreicht. Das sich anschließende Schmelzen, Rückbilden und/oder Wiederkristallisieren, Wiederschmelzen und abermalige Wiederkristallisieren gewährleistet, daß ein kristallines Aufgabegut von der für die Erfindung erforderlichen Reinheit und Größe in den Reinigungsteil gelangt.

Es ist bekannt, daß Verunreinigungen von den Kristalloberflächen getragen werden. Ein Merkmal der Erfindung besteht deshalb

darin, große Kristalle zu schaffen, die verglichen mit kleineren Kristallen ein kleineres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen haben. Es ist auch bekannt, daß Verunreinigungen in Oberflächenfalten und zahnartigen Kristallstrukturen eingeschlossen sind. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, Zeit zu lassen, eine Abscherwirkung zu erzeugen und hohe Temperatur im Kristall selbst und in der es umgebenden Flüssigkeit zu schaffen, um solche Verunreinigungen zu beseitigen.

Die beste Eintrittsstelle für die Mehr-Komponenten-Mischung soll auf der Basis festgelegt werden, daß der Eintritt des Aufgabegutes in das Reinigungssystem nur eine geringe thermische Störung hervorruft. Dies erfordert einen Vergleich der in dem Gegenstromreiniger herrschenden Zusammensetzungs-Temperaturverhältnisse mit den Zusammensetzungs-Temperaturverhältnissen im Aufgabegut, wenn dieses in den Reiniger eintritt. Ein Thermalschock des Systems beim Eintritt des Aufgabegutes soll auf ein Minimum herabgesetzt werden.

Die Erfindung wird durch die Zeichnungen an Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 eine Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens nach der Erfindung in einem senkrechten Längsschnitt und teilweise in einer seitlichen Ansicht,

009819/1661

BAD ORIGINAL

Fig. 2 den Gegenstand der Fig. 1 in einem senkrechten Schnitt,

Fig. 3 ein anderes Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung in einem senkrechten Längsschnitt und einer seitlichen Teilansicht,

Fig. 4 den Gegenstand der Fig. 3 in einem senkrechten Teilquerschnitt,

Fig. 5 ein drittes Ausführungsbeispiel der Vorrichtung nach der Erfindung in einem senkrechten Teillängsschnitt,

Fig. 6 ein Blockschalbild zur Modifikation der in den Fig. 1 bis 5 dargestellten Ausführungsformen,

Fig. 7 eine Abwandlung der in Fig. 5 gezeigten Ausführungsform der Erfindung in einem senkrechten Längsschnitt,

Fig. 8 den Gegenstand der Fig. 7 im Grundriß,

Fig. 9 und 10 andere Ausführungsbeispiele der Erfindung in einer schematischen Darstellung im Querschnitt,

Fig. 11 eine weitere, abgewandelte Ausführungsform der Erfindung in einer seitlichen Ansicht und teilweise im Schnitt,

009819/1661

Fig. 12 ein Durchflußmengendiagramm für ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verarbeitetes eutektisches System,

Fig. 13 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens,

Fig. 14 ein Diagramm der Temperatur- und Mengenänderung des Kühlmittels bei seinem Durchlauf durch die erfindungsgemäße Vorrichtung,

Fig. 15 einen Kühlmittelkreislauf nach der Erfindung in schematischer Darstellung,

Fig. 16 ein anderes Kühlmitteldiagramm in einer der Fig. 15 ähnlichen Darstellungsform,

Fig. 17 ein Durchflußmengendiagramm für ein System mit inkongruentem Schmelzpunkt,

Fig. 18 ein Durchflußmengendiagramm für eine feste Lösung,

Fig. 19 das untere Ende des Reinigungsteiles der erfindungsgemäßen Vorrichtung in einem senkrechten Teilschnitt in schematischer Darstellung und

Fig. 20 eines der in Fig. 19 dargestellten Heizelemente in

009819/1664

einem horizontalen Querschnitt.

Ein Läuterungsteil 1 und ein Abscheideteil 2 sind mit ihren Enden aneinanderstoßend auf einer im wesentlichen horizontalen Achse angeordnet und an einen senkrecht stehenden Reinigungsteil 3 angeschlossen. In dem Läuterungsteil 1 und in dem Abscheideteil 2 sind Förderschnecken 5 und 4 mit nur geringem Spiel untergebracht, die sich langsam derart drehen, daß sie den Fluß der ausgefällten Kristalle zu dem Reinigungsteil unterstützen, jedoch die geringste Rückmischung von Flüssigkeit in einer zu dem Hauptmengenstrom der Flüssigkeit entgegengesetzten Richtung erzeugen, die von dem Reinigungsteil 3 durch den Läuterungsteil 1 und zusammen mit flüssigem Aufgabegut durch den Abscheideteil 2 fließt. Sowohl der Läuterungsteil 1 als auch der Abscheideteil 2 sind als sich gleichmäßig verjüngende Behälter mit Kreisquerschnitt dargestellt, in manchen Fällen kann sich jedoch eine nicht geradlinig sich verjüngende Form als notwendig erweisen, um den Erfordernissen des Verfahrens zu genügen. In jedem Falle können die Behälter jedoch aus aufeinander folgenden, zylindrischen Behältern mit abnehmendem Durchmesser aufgebaut werden, wie dies mit den strichpunktierten Linien bei 6, 7, 8 und 9 angedeutet ist.

Der Läuterungsteil 1 und der Abscheideteil 2 besitzen Kühlmäntel 10 und 11. Das Kühlmittel tritt bei 12 in den Kühlmantel 11 ein, fließt dann durch die Brückenleitung 13 in den Kühlmantel 10 und verläßt diesen durch den Kühlmittelauslaß 14. An-

009819/1661

stelle der Brückenleitung 13 kann sich eine unabhängige Steuerung des Durchflusses und der Temperatur des dem Kühlmantel 10 zufließenden Kühlmittels<sup>als</sup> erforderlich erweisen, die von dem Rückflußverhältnis und anderen Betriebsverhältnissen abhängig ist.

Die Förderschnecken 4 und 5 sind auf einer von Lagern 15 und 16 getragenen Welle 17 montiert und bei 31 gelenkig miteinander verbunden. Außerdem ist Vorsorge getroffen, der Schneckenwelle 17 eine geringe Wärmemenge zuzuführen, um einen Kristallansatz auf den ungeglätteten Oberflächen der Schaufeln und Speichen 18 der Förderschnecken zu verhindern.

Das Aufgabegut tritt in den Reinigungsapparat am Aufgabegut-Einlaß 20 unmittelbar stromaufwärts oder stromabwärts von der Unstetigkeitsstelle im Durchmesser ein, die von der Verbindungsstelle 19 des Abscheideteiles 2 mit dem Läuterungsteil 1 gebildet wird. An diesem Aufgabegut-Einlaß kann ein flüssiges Aufgabegut eintreten. Steht ein kristallines Aufgabegut zur Verfügung, würde der Einlaß 20 an das Ende des Läuterungsteiles 1 neben die Verbindungsstelle 19 verlegt werden, dessen Durchmesser dann je nach der Reinheit des Kristallstromes größer sein könnte, als der Durchmesser des benachbarten Endes des Abscheideteiles 2. Ein flüssiges Produkt wird am Auslaß 21 mit der niedrigsten Temperatur ausgeschieden, die im Betrieb der Anlage erreicht wird.

Der Reinigungsteil 3 ist mit dem größeren Ende des Läuterungsteils 1 einstückig verbunden. Ein Wehr 22, das in seiner Höhe zur Welle 17 einstellbar sein kann, dient dazu, in dem Läuterungsteil 1 eine Anhäufung von Kristallen zurückzuhalten, die langsam transportiert und in den Reinigungsteil 3 eingetragen werden, wenn sich die Förderschnecke 5 wie in Fig. 2 gezeigt im Uhrzeigersinne dreht und die Kristalle über die Kante des Wehres 22 hebt, über welche sie in den Reinigungsteil 3 fallen.

Der Reinigungsteil ist mit einem sich langsam drehenden Rührwerk 23 ausgestattet, das auf einer Welle 24 montiert ist, die von miteinander fluchtenden Lagern 26 und 27 getragen wird. Das Rührwerk 23 trägt Arme 25, welche die Bildung von Rückflußkanälen und eine Agglomeration des Kristallbettes im Innern des Reinigungsteiles 3 verhindern und die Turbulenz und Rückmischung auf ein Minimum herabsetzen sollen. Die isolierte Wandung 28 besitzt Heizvorrichtungen zum Erzeugen einer geringen Wärmemenge, die gerade ausreicht, um die Wandtemperatur an jeder Stelle oberhalb des Schmelzpunktes der neben den Wänden sich aufhäufenden Kristalle zu halten und hierdurch einen Ersatz zu schaffen für die Wärmeableitung aufwärts durch die Behälterwandung zu dem kälteren Ende 26 des Reinigungsteiles und um Wärmeverluste der äußeren Isolierung auszugleichen.

In ähnlicher Weise sind in der Welle 24 Heizvorrichtungen vorgesehen, die der Welle 24 und den Armen 25 des Rührwerkes 23



zum selben Zweck eine geringe Wärmemenge zuführen. Die Anordnung ein oder mehrerer Schauöffnungen 32 ist im Reinigungsteil vorteilhaft.

Am unteren Ende des Reinigungsteils 3 sind Heizmittel 29 vorgesehen, mit denen die Schmelzwärme zum Schmelzen der Kristallmenge erzeugt wird, die kontinuierlich das untere Ende des Reinigungsteiles erreicht. Die Elemente der Heizmittel 29 sind so ausgelegt, daß sie die jeweilige Geschwindigkeit der absteigenden Kristallmasse und den aufwärts fließenden Rückflußstrom an keinem Punkt erhöhen, damit der Produktstrom abgezogen werden kann, ohne das Kristallbett zu durchströmen, und damit eine Überhitzung der rückfließenden Schmelze auf ein Minimum beschränkt wird.

Ein Teil des geschmolzenen Materials kann durch einen Ablauf 30 abgezogen werden, während der Rest des geschmolzenen Materials durch den Reinigungsteil 3 von der absinkenden Kristallmasse nach oben gedrückt wird, die eine höhere Dichte als das geschmolzene Material besitzt.

Die Wirkungsweise dieser Einrichtung nach der Erfindung ist folgende:

Kühlmittel von geeigneter Temperatur und in geeigneter Menge strömt durch das Kühlmantelsystem 12-11-13-10-14. Das aus mehreren Komponenten zusammengesetzte Aufgabegut tritt am Ein-

009819/1661

laß 20 in den Abscheideteil 2 ein. Unter Gleichgewichtsbedingungen soll sich das Aufgabegut vorzugsweise am Kristallisationspunkt, oder bei einem kristallinen Aufgabegut am Schmelzpunkt befinden, dessen Temperatur der Temperatur des Flüssigkeit-Feststoff-Gemisches im Reinigungsapparat neben der Einlaßöffnung möglichst nahekommt. Diese Maßnahme verhindert ein teilweises Schmelzen der bereits gewachsenen Kristalle und eine sich hieraus ergebende Konzentrationssteigerung des Aufgabegutstromes und vermeidet hierdurch eine schockartige Abkühlung und die sich hieraus ergebende Feinkristallbildung an der Aufgabestelle.

Das Aufgabegut wird anfangs das Bestreben haben, zu dem Ende 15 des Abscheideteiles zu fließen. Da der Temperaturabfall ein Anwachsen der Menge von festen Kristallen zur Folge hat, die im Gegenstrom zum Läuterungsteil 1 gefördert werden, verläßt nur eine verringerte Flüssigkeitsmenge den Auslaß 21.

Es gibt für jedes dem Apparat aufgebene Viel-Komponenten-System eine optimale Wechselbeziehung von Wärmeübertragung und jeweiliger Kristallgröße zu der Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit, der Kristallverweilzeit, dem volumetrischen Verhältnis von Flüssigkeit zu Feststoff und zu der Verjüngung des Abscheideteils 2.

Der Läuterungsteil 1 nimmt infolge der Drehung der Förderschnecke

ke 4 die in dem Abscheideteil 2 abgelagerten Kristalle auf. Der Läuterungsteil empfängt ferner eine flüssige Komponente von hoher Reinheit, die aus dem Reinigungsteil 3 über das Wehr 22 zurückfließt. Das Temperaturgefälle in dem Läuterungsteil und Abscheideteil von der Verbindungsstelle 19 bis zum Lagerende 15 hat zur Folge, daß die von den Förderschnecken 4 und 5 transportierten Kristalle ganz oder teilweise einem Schmelzprozeß unterworfen werden. Es bewirkt gleichzeitig, daß die aus dem Reinigungsteil 3 über das Wehr 22 in den Läuterungsteil 1 zurückkehrende Flüssigkeitskomponente festes Material ausscheidet, das einen größeren Anteil der Komponente mit dem höheren Schmelzpunkt von der dem Gegenstrom-Reinigungsapparat aufgegebenen Viel-Komponenten-Mischung aufweist. Im Endergebnis verbindet sich das Temperaturgefälle des Läuterungsteils mit dem Rückfluß aus dem Reinigungsteil in den Läuterungsteil, um in dem Läuterungsteil einen Qualitätsgradienten zu erzeugen.

Es ist ferner darauf hinzuweisen, daß die beschriebene Anordnung, bei der das Kühlmittel im Gegenstrom zu der aufgegebenen Flüssigkeit fließt, die sich durch den Läuterungsteil und den Abscheideteil bewegt, einen hohen thermischen Wirkungsgrad schafft und praktisch das Gegenteil der meisten, vorbekannten Systeme darstellt.

Die von der Förderschnecke 5 über das Wehr 22 gehobenen Kristalle fallen bei den meisten fest-flüssigen Systemen infolge der Schwerkraft durch den Reinigungsteil 3. Die Arme 25 des

009819/1661

Rührwerkes 23 sind so ausgestaltet, daß sie ein sich in radialer und axialer Richtung langsam bewegendes, nicht zusammengeballtes Kristallbett über die Höhe des Reinigungsteiles erzeugen, dessen Oberflächenspiegel gerade unterhalb des Wehres 22 gehalten wird.

Für fest-flüssige Systeme, bei denen der Feststoffanteil ein geringeres spezifisches Gewicht hat als die Flüssigkeit, beispielsweise bei denen der Feststoff in der Flüssigkeit schwimmt, genügt es, einige geringe Änderungen vorzunehmen, um die Vorrichtung den soeben beschriebenen Grundzügen anzupassen. Der Reinigungsteil wird über den Läuterungsteil gehoben, wobei die Wehre ein Bett von auf der Flüssigkeit schwimmenden Kristallen zurückhalten. (Im Grunde genommen würde dies darauf hinauslaufen, die Fig. 1 bis 5 umzudrehen).

Als Alternative zu der Hintereinanderanordnung von Läuterungsteil und Abscheideteil ist in den Fig. 3 und 4 eine kaskadenartige Anordnung gezeigt. Bei dieser Ausführungsform bildet eine Reihe von drei ummantelten Zylindern 1a, 1b und 1c mit abnehmendem Durchmesser den Läuterungsteil und eine Reihe von drei ummantelten Zylindern 2a, 2b und 2c den Abscheideteil. Fig. 4 stellt einen Querschnitt in der Ebene der Linie 41-42 dar und zeigt die Verbindung zwischen den Zylindern 1b und 1a. Die Förderschnecke 43 hebt die Kristalle aus dem Zylinder 1b über ein einstellbares Wehr 45, von wo aus sie abwärts in den

Zylinder 1a fallen und von der Förderschnecke 44 zu dem Reinigungsteil 47 gefördert werden. 46 ist eine Schauöffnung.

Der Aufgabegut-Einlaß 48 ist an oder neben der Verbindungsstelle des Läuterungsteiles 1c mit dem Abscheideteil 2a angeordnet. Die Austragsstelle 49 für die Flüssigkeit ist am Ende des Abscheideteiles 2c vorgesehen. Der Kühlmittelfluß nimmt seinen Weg vom Kühlmiteleinlaß 50 in Richtung des die Mantelteile verbindenden Pfeiles zu dem Kühlmittelauslaß bei 51.

Zum Erwärmen ungeglätteter Flächen und zum Ausgleich für Wärmeableitungsverluste im Reinigungsteil sind Vorkehrungen getroffen, die denen bei dem erst beschriebenen und in den Fig. 1 und 2 dargestellten Ausführungsbeispiel äquivalent sind. Eine geringe, gleichmäßig verteilte Wärmezufuhr zu den ungeglätteten Oberflächen der Verbindungen zwischen diesen Zylindern ist notwendig.

Eine dritte Ausführungsform ist in Fig. 5 dargestellt. Der Läuterungsteil 61, der Abscheideteil 62 und der Reinigungsteil 63 sind in gerader Linie auf einer senkrechten Achse angeordnet. Der Aufgabegut-Einlaß befindet sich bei 64, der Flüssigkeit-Auslaß bei 66 und der Schmelzprodukt-Auslaß bei 67 unterhalb des Heizelementes 68.

Da die ausgefällten Kristalle von dem Abscheideteil aus durch den Läuterungsteil zum Reinigungsteil durch Schwerkraft geför-

009819/1661

dert werden, ist ein abgewandeltes Schneckenfördersystem 69, 70 vorgesehen, um die Wärmeableitung durch die Wände des Abscheide- und Läuterungsteiles aufrechtzuerhalten. Um den Zusammenbau zu erleichtern, ist die die Förderschnecken 69 und 70 und das Rührwerk 73 treibende, gemeinsame Welle 71 mit Gelenkverbindungsmittein 72 versehen.

bei  
Ein Kühlmittelstrom tritt/74 in den Mantel des Abscheideteiles ein, tritt durch die Verbindungsleitung 75 in den Mantel des Läuterungsteils über und verläßt diesen bei 76. Eine besondere Steuerung der durchfließenden Kühlmittelmenge und -temperatur kann für den Mantel des Läuterungsteiles erforderlich sein.

Diese senkrechte Form eines Ausführungsbeispieles nach der Erfindung arbeitet mit einem im wesentlichen zusammenhängenden Kristallbett, das sich von einer Ebene in der Nähe des Heizelementes 60 im Reinigungsteil aufwärts durch den Läuterungsteil 61 bis in den Abscheideteil 62 erstreckt. Der obere Spiegel des Kristallbettes wird hierbei durch Veränderung der Wärmezufuhr und Wärmeableitung bestimmt und kann zwischen Schaugläsern oder anderen Höhenfeststellvorrichtungen in Verbindung mit den Schauöffnungen 77 und 78 gehalten werden.

Man erkennt, daß eine weitere Ausführungsform möglich ist, wenn man eine horizontalliegende Abscheidkammer in Verbindung mit vertikalen Läuterungs- und Reinigungskammern verwen-

009819/1661

det.

Bei den oben erläuterten Ausführungsformen der Erfindung wird die den Grund des Reinigungsteiles erreichende Kristallmasse durch Heizmittel geschmolzen, die am Grund des Reinigungsteiles angeordnet sind, um einen Teil der Schmelze als fertiges Produkt abziehen zu können.

Während die Fig. 1, 3 und 5 Reinigungs- und Abscheidungssteile von annähernd gleicher Länge zeigen, kann dieses Längenverhältnis in der Praxis auch geändert werden. Ein Aufgabegut, das reich an der gewünschten, höher schmelzenden Komponente ist, erfordert im allgemeinen einen kürzeren Läuterungsteil und einen längeren Abscheideteil. Ein Aufgabegut arm an solchem Material benötigt einen kürzeren Abscheideteil und einen längeren Läuterungsteil. Ein kristallines Aufgabegut kann eine kristallbildende Abscheidekammer von kleinstmöglichem Querschnitt erfordern. Wenn die flüssige Komponente des Aufgabegutes in der gewünschten hoch schmelzenden Komponente schwächer wird, wird die Abscheidestation kürzer, bis diese Abscheidestation ganz verschwindet und durch irgendwelche Hilfs-Kristallbildner ersetzt wird, wenn die genannte flüssige Komponente die eutektische Zusammensetzung erreicht. Ein wesentliches Merkmal der Erfindung besteht darin, daß der Apparat so ausgebildet werden kann, daß er ein Aufgabegut von jeder Konzentration innerhalb der durch das Zustandsdiagramm gesetzten

Grenzen in flüssiger, kristalliner oder schlammartiger Form verarbeitet und innerhalb der gleichen Grenzen eine vollständige Trennung ermöglicht.

Eine für alle diese drei Ausführungsformen mögliche Abwandlung ist in dem Blockdiagramm nach Fig. 6 gezeigt. Am unteren Ende der Reinigungsstation 80 wird durch einen Drehschieber 81 oder dergl. Kristall abgezogen und gelangt in eine Trennvorrichtung 82, die dazu dient, die Kristalle 83 von der anhaftenden Flüssigkeit 84 zu befreien. Die Kristallmasse wird von einer Spaltvorrichtung 85 in kristallines, gewonnenes Produkt 86, das abgezogen wird, und in eine Rückführfraktion 87 geteilt. Die Rückführfraktion 87 durchläuft einen Wärmetauscher 88 mit Wärmezuführungsmitteln 89 und wird hierbei geschmolzen. Die sich hieraus ergebende Schmelze läuft mit dem Flüssigkeitsstrom 84 zusammen durch eine Rückführleitung 90 in den unteren Teil der Reinigungskammer zurück, wo sie von einer Ringdüse 91 oder dergl. verteilt wird und zu dem rückfließenden Flüssigkeitsstrom wird, der die Kristallmasse in der Reinigungskammer im Gegenstrom durchfließt.

Fig. 7 zeigt eine vertikal angeordnete Ausführungsform des Apparates ähnlich dem in Fig. 5 gezeigten, bei dem jedoch zusätzlich zum Mittelpunkt gerichtete, feststehende Stauscheiben 92 angeordnet sind, um zwischen dem Rührwerk und der gerührten Kristallmasse eine relative, horizontale Bewegung zu



erzwingen. Diese fest angeordneten Stauscheiben 92 sind in solchen Fällen erforderlich, wo ohne ihre Anordnung die Kristallmasse dazu neigt, sich mit dem Rührwerk zu drehen, so daß die gegenseitige Horizontalgeschwindigkeit gering ist. Die fest angeordneten Stauscheiben verhindern eine Rotation des Kristallbettes. Die Mantelkammern des Läuterungs- und Abscheideteiles müssen derart unterteilt werden, daß sie sich nicht über den Bereich der Kammer erstrecken, in dem die Stauscheiben befestigt sind, um eine Kühlung der ungeglätteten Oberflächen dieser Stauscheiben zu vermeiden, die auf einer Temperatur gehalten werden müssen, die etwas oberhalb der Temperatur der sie umgebenden Flüssigkeit liegt, damit Stauungen durch anhaftende Kristalle vermieden werden.

Fig. 8 ist ein Grundriß, der die feststehenden Stauscheiben zeigt, die sich vom Gehäuse aus derart radial nach innen erstrecken, daß die Arme des Rührwerkes beim Zusammenbau zwischen ihnen hindurchgehen.

In Fällen, wo die Konvektion-Instabilität infolge einer großen Dichtedifferenz in dem Mutter-Flüssigkeitsstrom mit der Temperatur steigt, können kaskadenförmig angeordnete Teile der Läuterungs- und Abscheidestationen wie in Fig. 9 gezeigt montiert werden.

Bei dieser schematischen Darstellung sind Teilstücke 93, 94 und 95 des Läuterungsteils derart angeordnet, daß sich klar

009819/1661

Teilstück 94 unterhalb des Teilstückes 93 und das Teilstück 95 unterhalb des Teilstückes 94 befindet. Die Kristalle, die über das Wehr 96 des Teilstückes 95 gehen, werden von einer Förderschnecke 97 oder äquivalenten Hubfördermitteln in das oberhalb gelegene Teilstück 94 gefördert. Die aus dem Teilstück 94 in das Teilstück 95 übertretende Mutterflüssigkeit fließt durch den Auslaß 98 im Teilstück 94 in die Verbindungsleitung 99 zum Einlaß 100 im Teilstück 95. Die Kristalle werden vom Teilstück 94 in das Teilstück 93 gefördert und die Mutterflüssigkeit fließt vom Teilstück 93 zum Teilstück 94 auf ähnliche Weise.

Es ist möglich, das Verfahren nach der Erfindung anzuwenden, indem man mehr offene Tröge, als die oben beschriebenen durchfluteten Einrichtungen benutzt, obgleich hierdurch viele Vorteile der früheren Anordnung verlorengehen und es wird ein größerer Bereich von ungeglätteten Flächen und ein viel größerer Raum vorherrschen, der Wärmeverlusten oder Wärmegevinnen unterworfen ist. Fig. 10 zeigt die Teilstücke 101, 102 und 103 des Läuterungsteiles in Form von offenen Trögen. Die Teilstücke sind, wie in Fig. 10 gezeigt, montiert und Förderschnecken oder äquivalente Fördermittel 104 werden zum Heben der Kristalle von Teilstück 103 nach Teilstück 102 und von Teilstück 102 nach Teilstück 101 verwendet. Die von Teilstück 102 nach Teilstück 103 übertretende Mutterlauge fließt durch den Auslaß 105 in Teilstück 103 durch die Verbindungsleitung 106 in den Einlaß 107 des Teilstückes 103 und weiter.

009819/1661

- 33 -

BAD ORIGINAL

Offene Mulden können auch bei dem in Fig. 11 gezeigten Beispiel installiert werden, wo das Teilstück 109 oberhalb des Teilstückes 108 und das Teilstück 110 oberhalb des Teilstückes 109 angeordnet sind. In diesem Falle fließt der Kristallschlamm infolge der Schwerkraft über das Wehr 111 des Teilstückes 110, dann durch die Leitung 112 in das Teilstück 109 und in gleicher Weise aus dem Teilstück 109 in das Teilstück 108. Die Mutterflüssigkeit, die vom Teilstück 108 in das Teilstück 109 fließt, strömt durch den Auslaß 165 zum Einlaß einer Pumpe 113 oder eines anderen Fördermittels, von der sie zum Einlaß 114 des Teilstückes 109 gehoben wird. In gleicher Weise wird die im Teilstück 109 überströmende Flüssigkeit zum Teilstück 110 gehoben.

Fig. 12 zeigt schematisch ein Durchflußmengendiagramm für ein eutektisches System, das in einer Einrichtung behandelt wird, die schematisch in Fig. 13 dargestellt ist. Der Aufgabegutstrom 115, dessen Dicke sein Durchflußmengenverhältnis darstellt, setzt sich aus einer Gewinnungsproduktkomponente 116 und aus einer Rückstandskomponente 117 zusammen. So wie das Aufgabegut von seinem Einlaß 126 (Fig. 13) zu seinem Auslaß 127 weiterströmt, wird der rückgewinnbare Teil des Gewinnungsproduktstromes durch Kristallisation abgeschieden, bis nur der eutektische Strom 125 den Apparat durch den Auslaß 127 verläßt. Der eutektische Strom besteht aus dem Rückstandstrom 117 vermehrt um den nicht rückgewinnbaren Teil 118 des Gewinnungs-

produktstromes 116.

Die Kristalle der Gewinnungsproduktkomponente, die zum Reinigungsende des Apparates gelangen, sind als Strom 119 dargestellt, der mit dem Kristallstrom 120 verbunden ist, welcher im Läuterungsteil durch Rückkristallisation des rückfließenden Flüssigkeitsstromes 122 gewonnen wird. Der Kristallstrom 119 vermehrt um 120 läuft den Reinigungsteil im Gegenstrom zu dem Rückfluß-Flüssigkeitsstrom der Gewinnungskomponente 122 hinab und wird geschmolzen, um den Reinproduktstrom 121 und den Rückflußstrom 122 zu bilden. Man wird feststellen, daß ein Teil des Stromes 117 durch 1 und 2 hindurchlaufen kann, um es als Gewinnungsprodukt mit dem Strom 121 zu verlassen, wenn ein Reinprodukt nicht verlangt wird. Andererseits sind der Maximalwert des Gewinnungsproduktstromes vermindert um den Strom 118 und der Strom 121 identisch.

In jedem Querschnitt des Abscheideteiles 2 in Fig. 13 wird die Durchflußmenge von Kristallen und Flüssigkeit in jeder Richtung durch die Breite der Ströme 117, 116 und 119 unmittelbar oberhalb dieses Querschnittes in Fig. 12 angezeigt. Die sich verändernde Breite dieser Ströme zeigt in schematischer Weise, daß es notwendig ist, die Querschnittsbereiche von 2 und 1 zu variieren, um im wesentlichen gleiche Kristall- und Flüssigkeitsfließgeschwindigkeiten aufrechtzuerhalten.

Aus dem Durchflußmengendiagramm und dem zugehörigen Temperatur-

009819/1661

gradienten ist es möglich, die Enthalpie in den Strömen an jedem Querschnitt zu berechnen, die pro Längeneinheit dem Apparat zu entziehende Wärme zu berechnen, hieraus das Maß der sich mit der Länge ändernden Enthalpie in jedem Querschnitt des Apparates zu bestimmen und hieraus das Maß der sich mit der Länge ändernden Kühlmittelmenge und -temperatur zu ermitteln, die zur Erhaltung des gewünschten, fallenden Temperaturgradienten erforderlich ist.

Ein Verfahren, das diesen verschiedenen Anforderungen für das Kühlmittel genügt, ist in Fig. 14 dargestellt. Es ist ein neues Merkmal der Erfindung, daß es dieses Verfahren infolge seines hohen potentiellen und thermodynamischen Wirkungsgrades möglich macht, der in der kontinuierlichen Wärmeableitung von der durch die Teile 1 und 2 fließenden Flüssigkeit und der stetigen Absorption fühlbarer Wärme von den im Gegenstrom hierzu fließenden Kristallstrom seine Ursache hat.

Der Durchfluß des Kühlmittels durch jeden Querschnitt der Mäntel der Teile 1 und 2 in Fig. 13 wird quantitativ durch die Breite der Ströme  $Q_1$ ,  $Q_2$  und  $Q_3$  und  $Q_4$  dargestellt, die unmittelbar unterhalb dieses Querschnitts in Fig. 14 graphisch dargestellt sind.

Ein typischer Kühlmittelkreislauf ist in Fig. 15 gezeigt. Das Kühlmittel wird von einer Pumpe 428 in geschlossenem Kreislauf umgewälzt, da durch aus den Kühlmänteln 10, 132 und 133.

009819/1661

Läuterungs- und Abscheideteile entzogene Wärme erhitzt und in Kühlern 129, 130 und 131 abgekühlt wird.

Die Durchflußmenge  $Q_4$  tritt mit der Temperatur  $t_1$  in den Kühlmantel 132 des Abscheideteiles 2 bei 21 ein und fließt in Richtung auf den Auslaß 133, wobei es auf die Temperatur  $t_2$  durch die in dem Kühlmantel 132 entzogene Wärme aufgeheizt wird. Die Durchflußmenge  $Q_3$  mit einer Temperatur  $t_2$  strömt in den Kühlmantel 134 der Abscheidestation 2 bei 135 ein, wo sie sich mit der Durchflußmenge  $Q_4$  vereinigt und in Richtung auf den Auslaß 120 fließt. Sie wird hierbei durch die in dem Kühlmantel 134 entzogene Wärme auf eine Temperatur  $t_3$  erhitzt.

Wo der Läuterungsteil 1 eine geringere Kühlmittelmenge erfordert als der Abscheideteil 2, wird die Durchflußmenge  $Q_2$  mit Temperatur  $t_3$ , die Teil des den Auslaß 120 verlassenden Mengenstromes  $Q_3$  plus  $Q_4$  ist, zum Einlaß der Pumpe 123 abgeleitet. Die Restmenge  $Q_1$  der Durchflußmenge  $Q_3$  plus  $Q_4$  tritt in den Kühlmantel 10 des Läuterungsteiles bei 13 ein und fließt in Richtung auf den Auslaß 14, wobei sie durch die von der gekühlten Oberfläche der Läuterungsstation abgezogene Wärme auf die Temperatur  $t_4$  erwärmt wird. Der Mengenstrom  $Q_1$  wird dann von der Temperatur  $t_4$  auf die Temperatur  $t_3$  in dem Wärmetauscher 129 abgekühlt und tritt dann mit der Durchflußmenge  $Q_2$ , die auch eine Temperatur  $t_3$  aufweist, in die Pumpe 128 ein.

Der Mengenstrom  $Q_1$  plus  $Q_2$  durchläuft dann den Wärmetauscher 130 und wird von der Temperatur  $t_3$  auf die Temperatur  $t_2$  abgekühlt.

Der Mengenstrom  $Q_4$ , der der Menge  $Q_1$  plus  $Q_2$  weniger  $Q_3$  entspricht, durchfließt dann den Wärmetauscher 131 und wird auf die Temperatur  $t_1$  abgekühlt. Die in dem Wärmetauscher 129 abgezogene Wärme ist ebenso groß wie diejenige, die in dem Kühlmantel 10 abgezogen wird und die in dem Wärmetauscher 130 abgezogene Wärme ist gleich der in dem Kühlmantel 134 entzogenen Wärme und diejenige im Wärmetauscher 131 ist gleich der in dem Kühlmantel 132 abgezogenen Wärme.

Das den Kühler 131 durchströmende Kühlmittel wird durch ein äußeres Kühlmittel mit der Menge  $Q_5$  und der Temperatur  $t_5$  abgekühlt, während es die Kühlfläche 136 des Wärmetauschers 131 berührt. Das durch den Wärmetauscher 130 hindurchströmende Kühlmittel wird durch ein äußeres Kühlmittel mit der Menge  $Q_6$  und der Temperatur  $t_6$  beim Entlangstreichen an den Kühlflächen 137 des Wärmetauschers 130 abgekühlt und das durch den Kühler 129 strömende Kühlmittel wird durch ein äußeres Kühlmittel mit der Durchflußmenge  $Q_7$  und der Temperatur  $t_7$  beim Entlangstreichen an den Kühlflächen 138 des Kühlers 129 abgekühlt.

Bei Anwendung tiefer Temperaturen, wie sie bei der Kälteer-

zeugung erforderlich sind, ist die Kosteneinheit zum Abführen der Wärme vom Wärmetauscher 131 größer als diejenige zum Abführen der Wärme von den Kühlern 129 und 130, da infolge der niedrigeren Temperaturen im Kühler 131 die Temperatur  $t_5$  niedriger sein wird, als die Temperaturen  $t_6$  oder  $t_7$ . Infolge der niedrigeren Temperatur in 130 können die Kosten zum Abführen der Wärme hier höher sein als die Kosten der von dem Wärmetauscher 129 abgezogenen Wärme.

Bei der vorliegenden Erfindung ist es so, daß nur eine kleinste Menge von Kühlmittel  $Q_4$  gekühlt werden muß, wenn die Kosteneinheit der abzuführenden Wärme bei 131 am größten ist. Die Erfindung sieht daher eine mechanische Annäherung an die thermodynamische Ideallösung vor, bei der Thermalschocks vermieden werden und das Prinzip der "Umkehrbarkeit" im Wärmefluß erreicht wird. Die thermodynamisch "vollkommene" Lösung würde eine unbegrenzte Anzahl von kaskadenartig angeordneten Kühlern erfordern.

Andere praktische Vorteile der Erfindung sind darin zu sehen, daß in einigen Fällen  $Q_7$  eine Menge billig erhältlichen Kühlwassers sein kann, wo die Durchflußmengen  $Q_5$  und  $Q_6$  eine Kühlung erfordern. Bei hohen Temperaturen kann die bei 129 abgeführte Wärme eine genügend hohe Temperatur aufweisen, daß sie einem weiteren Verwendungszweck zugeführt werden kann.

Etwas Wärme kann dem Kühlmittel an einem geeigneten Punkt des

009819/1661



Kühlmittelkreislaufes durch Wärmeaustausch mit dem Rückstand-  
produkt entzogen werden, das den Apparat an dem Ende mit der  
niedrigen Temperatur verläßt. Der Einfachheit halber ist dieses  
Merkmal in Fig. 15 nicht aufgenommen worden.

Der Kühlmittelkreislauf der Fig. 15 ist in Fig. 14 gezeigt,  
wo die Verhältnisswerte von  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  und  $Q_4$  graphisch aufge-  
tragen sind, um die Menge des Kühlmittels darzustellen, die  
durch jeden Querschnitt der Kühlmäntel 10, 132 und 134 in  
Fig. 13 fließt. Diese Durchflußmenge wird dargestellt durch  
die Breite des Kühlmittelstromes in Fig. 14 an einem Punkt  
unmittelbar unterhalb dieses Querschnittes.

Wo der für die Läuterungsstation erforderliche Kühlmittelstrom  
größer wird, als die für den Abscheideteil erforderliche Kühl-  
mittelmenge, nimmt das Kühlmitteldurchflußdiagramm die in  
Fig. 16 dargestellte Form an. Die von dem Kühlmantel 134 her-  
kommende Durchflußmenge wird beim Eintritt in den Kühlmantel  
10 um die Durchflußmenge  $Q_2$  vermehrt.

In den Fig. 15 und 16 bedeuten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  Durchfluß-  
anzeiger und  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  und  $O_4$  Durchflußregelvorrichtungen.

Das Durchflußmengendiagramm für ein System mit nicht kongruen-  
tem Schmelzpunkt ist in Fig. 17 dargestellt. Dieses Diagramm  
ist dem in Fig. 12 gezeigten ähnlich und gleich beschriebene  
Ströme sind in jedem Diagramm mit gleichen Bezugszeichen ver-

sehen. Fig. 17 enthält jedoch zwei Ströme mehr, nämlich Strom 123, der die Rückstandskomponente darstellt, die in fester Lösung mit dem Kristallstrom 119 fließt, und den Strom 124, der den Flüssigkeitsstrom der Restkomponente darstellt, der zusammen mit dem flüssigen Rückflußstrom 122 aus dem Läuterungsteil in den Abscheideteil zurückfließt. Die Durchflußmenge in den Gegenströmen 123 und 124 ist in jedem Querschnitt einander gleich groß. Das Verhältnis der Ströme 122 und 124, die in die Abscheideteile eintreten, ist annähernd gleich dem Verhältnis der Ströme 116 und 117, die ebenfalls in den Abscheideteil eintreten.

Das Durchflußmengendiagramm für ein Festlösungs-System ist in Fig. 18 dargestellt. Dieses Diagramm ist den in den Fig. 12 und 17 gezeigten Diagrammen ähnlich und gleich bezeichnete Ströme sind mit den gleichen Bezugszeichen versehen. Die Anwendung eines Rückflusses einer Rückstandskomponente in kristalliner Form zur Erhöhung der Reinheit des Rückstandstromes ist in diesem Diagramm dargestellt, wo Ströme 123 und 124 sich an dem kalten Ende bis über den Strom 119 hinaus erstrecken. Ein Rückfluß könnte auch angewendet werden, um sicherzustellen, daß die eutektischen Ströme 118 und 125 in den Fig. 12 und 17 ein Minimum an Gewinnungsproduktkomponente enthalten.

Ein Ausführungsbeispiel der in Fig. 2 gezeigten Heizmittel 29 ist mehr im einzelnen in Fig. 19 dargestellt. Der Erhitzer stellt auch eine Neuentwicklung im Rahmen der Erfindung dar,

009819/1661

bei dem die geschmolzene Gewinnungsproduktflüssigkeit nicht durch die Kristallmasse fließen muß, wenn sie dem Produktauslaß 30 durch den Kreisring 139 eines jeden Heizelementes 147 und 148 zwischen der erhitzten Siebfläche 140, die die schmelzenden Kristalle zurückhält, und dem dampfbeheizten Rohr 141 des Heizelementes 147, und von hier aus über den Raum 142 der ringförmigen Kammer 143 zwischen dem äußeren beheizten Rundsieb 144 und der Außenwandung 145 des Erhitzers zuströmt. Zu den Heizmitteln gehört eine Vergrößerung der die Heizelemente unmittelbar umgebende Bruttofläche 146, so daß die von den Heizelementen eingenommene Querschnittsfläche die Nettofläche nicht mindert, die für die sich abwärts bewegenden Kristalle zur Verfügung steht, durch welche die Rückflußflüssigkeit aufsteigt. Da sich das Volumen der Kristalle und des Rückflusses durch das Schmelzen einiger Kristalle und durch die Rückkehr einer gewissen Rückflußmenge vermindert, können zusätzliche Heizelemente 148 von kürzerer Länge etwas mehr <sup>von</sup> der Querschnittsfläche einnehmen. Die Heizmittel besitzen eine große Heizfläche, die von den beheizten Sieben der Elemente 147 und 148 gebildet wird und gewährleistet, daß der durch das Kristallbett zurückkehrende Rückfluß ein Minimum an Überhitze enthält, so daß die Größe der durch die entgegenströmende Flüssigkeit fallenden Kristalle und damit ihre Absetzgeschwindigkeit nicht vermindert wird.

Fig. 20 zeigt einen Querschnitt der Heizelemente 147 und 148 und deutet die Mittel zum Beheizen der Siebe 140 durch Rippen

009819/1661

149 an, die sich von den beheizten Rohren 141 aus erstrecken und an denen die Siebteile befestigt oder auf andere Weise in engen mechanischen Kontakt mit ihnen gebracht sind. Die Rippen 149 teilen den Kreisring 139 in eine Reihe paralleler Leitungen, durch die das geschmolzene Gewinnungsprodukt abwärts zum Auslaß fließt.

#### Beispiel 1

Ein Apparat nach der Erfindung in der in den Fig. 3 und 4 beschriebenen Ausführungsform wurde zum Herstellen von Para-Dichlorbenzol aus einem Aufgabegut verwendet, das aus gemischten Dichlorbenzolen bestand, die 75 % des Para-Isomers enthielten.

Das Aufgabegut wurde mit einer Geschwindigkeit von 273 l/h aufgegeben und das Verhältnis von Rückfluß zu Gewinnungsprodukt betrug 0,5 : 1.

Am kalten Ende wurde ein Überfluß, der 75 % Ortho-Dichlorbenzol enthielt, mit einer Geschwindigkeit von 91 l/h abgezogen.

Ein sehr reines Para-Dichlorbenzolprodukt mit einem Gehalt von 99,99 % wurde mit einer Geschwindigkeit von 182 l/h abgezogen.

Durch Anwendung der oben beschriebenen kennzeichnenden Merkmale wurden die Temperatur- und Qualitätsgradienten so ein-

gestellt, daß an keinem Querschnitt der Einrichtung die Flüssigkeit einem  $3^{\circ}\text{C}/\text{h}$  überschreitenden Abkühlungswert unterworfen war.

Durch Einstellung der Wehre wurde die Rückhaltezeit der in dem Läuterungsteil und dem Abscheideteil im Gegenstrom zu der Flüssigkeit transportierten Kristalle so eingestellt, daß ihre Temperatur etwa im gleichen Verhältnis von  $3^{\circ}\text{C}/\text{h}$  anstieg.

Auf diese Weise wurden Kristalle von einer derartigen Größe und Qualität erzeugt, daß ein Gewinnungsproduktanteil von 1715 Liter pro Stunde und Quadratmeter Durchflußfläche des Reinigungsteiles durchwegs gehalten wurde, wenn ein Gewinnungsprodukt der angegebenen Reinheit bei dem angegebenen Rückflußverhältnis erzeugt wurde, bei dem die durchschnittliche Temperatur und der Qualitätsgradient im Reinigungsteil bei annähernd  $1,98^{\circ}\text{C}/\text{m}$  Höhe lag. Auf einer Exponentialbasis wurde der Verunreinigungsgehalt des Kristallstromes für jeden 0,305m Höhe des Reinigungsgerätes um 50 % vermindert.

Eine praktisch angewandte Tieftemperaturbegrenzung in dem Kühlmittelkühler allein verhinderte die vollständige Beseitigung von Para-Dichlorbenzol bis hinunter zum Eutektikum.

Infolge der extrem niedrigen Geschwindigkeit der Förderschneke

ken in dem Läuterungs- und Abscheideteil ist der Kraftverbrauch in dem Apparat extrem niedrig. Die installierte Leistung beträgt 3,31 PS/1000t des Gewinnungsproduktes pro die Jahr einschließlich des für/Aufgabegut-Pumpe und die Kühlmittel-Umwälzpumpe benötigten Energiebedarfes. Diese Energiemenge schließt jedoch nicht die Energie für den Nachschub des Kühlmittels zum Abkühlen der umlaufenden Kühlflüssigkeit ein.

Auf einer theoretischen Basis ist die Gebrauchswärme  $H$ , die benötigt wird, um die annähernd vollständige Trennung innerhalb der durch das Eutektikum gesetzten Grenzen (15 % Paradichlorbenzol und 85 % Ortho-Dichlorbenzol) zu erreichen diejenige, die erforderlich ist, um eine latente Hitze zum Schmelzen des Gewinnungsproduktes und des Rückflusses bereitzustellen, wo ein geschmolzenes Produkt abgezogen wird.

Die totale theoretische Kühlmittellast  $Q$  ist dann gegeben durch die Summe der Gebrauchswärme  $H$  vermehrt um die Differenz zwischen der Enthalpie des Aufgabegut-Stromes im Verhältnis zu der Flüssigkeit bei der Überfließtemperatur am kalten Ende und zwischen der Enthalpie der Gewinnungsproduktflüssigkeit im Verhältnis zu der Flüssigkeit am kalten Ende bei Überfließtemperatur.

In Wirklichkeit ist noch zusätzliche Wärme erforderlich, um die Temperatur aller inneren und äußeren nicht geglätteten

009819/1661

Flächen gerade über dem Kristallisationspunkt der mit ihnen in Berührung kommenden Flüssigkeit zu halten. Für die Abfuhr dieser zusätzlichen Wärme ist eine Extrakühlung erforderlich. Zusätzliche Heizung und Kühlung wird auch gebraucht zum Ausgleich normaler Wärmeverluste oder -gewinne durch äußere Isolierung.

Ein Kühlmittelwirkungsgradindex kann dann durch Division der theoretischen Kühlmittellast  $Q$  durch die totale, tatsächlich gebrauchte Kühlmittellast abgeleitet werden. Für das obige Werksverfahren wurde ein Kühlmittelwirkungsgradindex von 60 % erreicht.

## Beispiel 2

Die im Beispiel 1 benutzte Anlage wurde mit verschiedenen Aufgabegut- und Gewinnungsproduktabzug-Geschwindigkeiten laufengelassen.

	1.	2.
Aufgabegut-Geschwindigkeit	345 l/h	432 l/h
Gewinnungsprodukt-Geschwindigkeit	245 l/h	272 l/h
Rückflußverhältnis	0,25 : 1	0,25 : 1
Gewinnungsprodukt-Absetzpunkt	53,1°C	53,0°C
Gewinnungsproduktqualität	99,6 %	99,5 %

Die Ergebnisse zeigten, daß von der Qualität etwas geopfert werden mußte, um den gewünschten Durchsatz zu erreichen.

009819/1681

Für eine kurze Zeitspanne wurde die genannte Einrichtung mit einem Rückflußverhältnis von 3,0 : 1, mit einer Aufgabegut-Geschwindigkeit von 132 l/h und einer Gewinnungsprodukt-Geschwindigkeit von 91 l/h gefahren. Ohne den Beharrungszustand zu erreichen, hatte das Gewinnungsprodukt zu den festgestellten Zeiten folgende Qualität:

0,5 Stunden	99,988 %
1,5 "	99,995 %
2,5 "	99,997 %

### Beispiel 3

Mit der festen Lösung des Systems Para-Dibrombenzol - Para-Dichlorbenzol wurde eine vorläufige Versuchsfahrt unternommen, wobei eine Einrichtung mit verkürzten Abscheide- und Läuterungsteilen verwendet wurde. Bei totalem Rückfluß wurde der Beharrungszustand in 11 Stunden erreicht.

Analysenproben zeigten, daß der Gehalt an Para-Dibrombenzol an den angedeuteten Stellen folgende Größe hatte:

Aufgabeende, Läuterungsteil	64,4 Gew. %
Abzugsende, Läuterungsteil	71,4 Gew. %
Basis, Reinigungsteil	97,6 Gew. %



# Beispiel 4

Versuchsfahrten wurden unternommen mit dem folgenden System, wobei eine Einrichtung mit verkürztem Abscheide- und Läuterungsteil verwendet wurde. Die Versuche wurden bei vollständigem Rückfluß gemacht. Die angegebenen Farbbestimmungen wurden durch Multiplikation der optischen Dichte bei 500 Millimikron mit einem Faktor 100 erzielt.

System	Analysen	Aufgabeende des Läuterungs- teils	Unterster Teil der Reinigungs- kammer
Koksofen-Naphthalin- öl (einfaches Eutektikum)	Naphthalin	83,2 Gew%	98,8 Gew.%
	tiefsiedende Bestandteile	16,0	1,0
	2-Methyl- Naphthalin	0,4	0,03
	1-Methyl- Naphthalin	0,2	0,1
	Farbe	84,0	12,5
Alpha-Naphthol/ Naphthalin (einfaches Eutektikum)	Alpha-Naphthol Farbe	78,2 226	99,85 18,5
Alpha-Naphthol/ Beta-Naphthol (einfaches Eutektikum)	Alpha-Naphthol	96,0	99,4
Beta-Naphthol/ Alpha-Naphthol (einfaches Eutektikum)	Beta-Naphthol Farbe	78,7 107	92,5 46
Beta-Naphthol/ Naphthalin (feste Lösung)	Beta-Naphthol	52,8	80,9
Para- und Ortho- Dichlorbenzol	Para-Dichlorben- zol	74,8	99,99

Beim Durchführen des fabrikmäßigen Verfahrens mit der in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Vorrichtung wurde festgestellt, daß ein kleiner, an der Verbindungsstelle von Reinigungs- und Läuterungsteil entnommener Reinigungsstrom eine Anhäufung von Meta-Dichlorbenzol und eine nachweisbare Spur von Brombenzol zeigte, wobei es sich um geringe Mengen von Verunreinigungen handelte, die an keinem Ende des Gegenstromreinigers einen geeigneten Ausgang fanden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Abscheiden von mindestens einem Bestandteil in sehr reiner Form aus einem Viel-Komponenten-Gemisch, dadurch gekennzeichnet, daß das als Gemisch vorliegende Aufgabegut auf einer Fließstrecke mit stetig fallendem Temperaturgradienten kontinuierlich abgekühlt und die hierbei sich bildenden Kristalle des abzuscheidenden Bestandteiles im Gegenstrom zum Aufgabegut auf mechanischem Wege aus diesem ausgetragen, geschmolzen und mindestens teilweise als reines Gewinnungsprodukt abgezogen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristalle des abzuscheidenden Bestandteiles nach ihrem Auszug aus dem Aufgabegut und vor ihrem Schmelzen auf einer Läuterungsstrecke mit entgegen der Kristallförderrichtung stetig fallendem Temperaturgradienten einem im Gegenstrom durch die Kristallmasse zurückfließenden Teilstrom des geschmolzenen Gewinnungsproduktes ausgesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fließgeschwindigkeit des Aufgabegutes auf der Fließstrecke größer ist, als die Rückflußgeschwindigkeit des durch die Kristallmasse zurückfließenden Teilstromes des geschmolzenen Gewinnungsproduktes.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine geringe Transportgeschwindigkeit der abgeschiedenen Kristalle auf der Fließ- und/oder Läuterungsstrecke.
5. Verfahren zum Abscheiden von wenigstens einer Komponente in sehr reiner Form aus einem Viel-Komponenten-Gemisch, bei dem die Mischung in einen nach dem Gegenstromprinzip kontinuierlich arbeitenden Reinigungsapparat für Flüssigkeit-Feststoff-Gemische, bestehend aus einem in Reihe hintereinander geschalteten Reinigungsteil, einem Läuterungsteil und einem Kristalle bildenden Abscheideteil, an einer Stelle nahe der Verbindungsstelle von Abscheideteil und Läuterungsteil zugeführt wird, gekennzeichnet durch folgende Merkmale:

Erzeugung eines (in Fortsetzung eines Temperaturgradienten im Reinigungsteil) von der Verbindungsstelle des Läuterungsteiles mit dem Reinigungsteil aus bis zu dem dem Reinigungsteil abgewandten Ende des Abscheideteiles stetig fallenden Temperaturgradienten durch einen über die Länge des Läuterungs- und Abscheideteiles kontinuierlichen Wärmeabzug;

Aufrechterhaltung einer Fließgeschwindigkeit der flüssigen Phase an jedem Punkt in einer zur Richtung der Kristallbewegung entgegengesetzten Richtung, wobei diese Geschwindigkeit größer ist als die Rückmischgeschwindigkeit

keit der Flüssigkeit an dem genannten Punkt unter dem Einfluß der Rührarbeit, des Kristalltransportes und der Konvektionsinstabilität;

In-Schwebenhalten der kristallinen Phase in der flüssigen Phase im Abscheide-, Läuterungs- und Reinigungsteil in einem Zustand zwischen Sedimentation und Verflüssigung durch genaue Steuerung der Rührmittel und der Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit;

wo erforderlich, Erwärmung aller ungeglätteten Flächen durch eine so kleine Wärmezufuhr, daß ein Kristallansatz an nicht überkratzten Flächen in dem Abscheide- und Läuterungsteil vermieden wird;

adiabatische Behandlung des vom Rückfluß durchflossenen Reinigungsteiles, die nur durch eine geringe, über dessen Länge verteilte Wärmezufuhr modifiziert wird, um wenigstens die Temperatur der Wandung und Rührmittel gerade oberhalb des Kristallisationspunktes der sich unmittelbar neben diesen Flächen befindenden Flüssigkeit zu halten;

ein langsamer Transport der Kristalle von der kristallbildenden Abscheidestation durch den Läuterungsteil zu dem Reinigungsteil, um den Berührungsausgleich mit der

009819/1661

- 52 -

BAB ORIGINAL

im Gegenstrom fließenden Flüssigkeit so groß wie möglich zu machen und das erforderliche Kristallwachstum zu ermöglichen und auf diese Weise die gewünschte Größe und Reinheit der Kristalle zu erzeugen, die schließlich in den Reinigungsteil eingespeist werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der längs des Läuterungs- und des Abscheideteiles stetig fallende Temperaturgradient durch einen Kühlmittelfluß erreicht wird, der Kühlmäntel oder äquivalente Wärmeabfuhrmittel, welche die Läuterungs- und die Abscheidestation umgeben, im allgemeinen im Gegenstrom zu der Fließrichtung der flüssigen Phase in diesen Stationen durchfließt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der im wesentlichen im Gegenstrom zur Fließrichtung der flüssigen Phase in dem Läuterungs- und dem Abscheideteil fließende Kühlmittelstrom geteilt und dem Wärmeaustausch auf verschiedenen Temperaturhöhen unterworfen wird (Fig. 14, 15 und 16).

8. Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch einen Abscheideteil (2), einen Läuterungsteil (1) und einen Reinigungsteil (3), die in Reihe hintereinandergeschaltet sind und von denen der Abscheideteil (2) und der Läuterungsteil (1) Kühlmän-

teil (11 bzw. 10) für den Durchfluß eines Kühlmittels und in ihrem Innern mechanisch arbeitende Fördermittel (4, 5) für kristalline Feststoffe aufweisen und bei denen nahe der Verbindungsstelle (19) von Abscheideteil (2) und Läuterungsteil (1) ein Aufgabegut-Einlaß (20) und an dem dem Läuterungsteil (1) abgewandten Ende des Abscheideteiles (2) ein Aufgabegut-Auslaß (21) angeordnet ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Abscheideteil (2) und der Läuterungsteil (1) von Behältern gebildet werden, deren Innendurchmesser sich in Fließrichtung des Aufgabegutes und entgegen der Förderrichtung der kristallinen Feststoffe verjüngt.
10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die den Abscheideteil (2) und den Läuterungsteil (1) bildenden Behälter die Form von Kegelstümpfen haben.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die den Abscheideteil (2) und den Läuterungsteil (1) bildenden Behälter einen stufenweise abnehmenden Querschnitt besitzen.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Abscheideteil (2) und/oder der Läuterungsteil (1) horizontal angeordnet sind.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Abscheideteil (2) und/oder der Läuterungsteil (1) in mehrere Teilstücke (2a, 2b, 2c) bzw. (1a, 1b, 1c) unterteilt sind, die jeweils an ihren Enden miteinander verbunden und kaskadenförmig untereinander angeordnet sind.
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Abscheideteil (62) und/oder der Läuterungsteil (61) vertikal angeordnet sind.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß Abscheideteil (62), Läuterungsteil (61) und Reinigungsteil (63) senkrecht übereinander angeordnet sind und die mechanischen Fördermittel (69, 70) von Abscheideteil (62) und Läuterungsteil (61) und das Rührwerk (73) des Reinigungsteiles (63) eine gemeinsame Welle (71) haben.
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens in einem der Abscheide-, Läuterungs- und Reinigungsteile (62, 61, 63) parallel zur Förderrichtung und radial zur Längsmittelachse angeordnete Stauscheiben (92) vorgesehen und die Kühlmäntel (10, 11) im Bereich dieser Stauscheiben (92) unterbrochen sind.



17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß an mindestens einer Verbindungsstelle zwischen Reinigungsteil (3, 93, 101, 108), Läuterungsteil (1, 94, 102, 109) und Abscheideteil (2, 95, 103, 110) ein Wehr (22, 45, 111) angeordnet ist, das den gegen es geförderten Strom der kristallinen Feststoffe staut.
18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungskammer (3) senkrecht angeordnet und mit ihrem oberen Ende an die Läuterungskammer (1) angeschlossen ist.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß im unteren Bereich der Reinigungskammer (3) Heizelemente (29) zum Schmelzen der kristallinen Feststoffe angeordnet sind.
20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizelemente (29) von einem dampfbeheizten Rohr (141) gebildet werden, das von einer erhitzten Siebfläche (140) umgeben wird, die durch Radialrippen (149) im Abstand vom Rohr (141) gehalten wird.
21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß alle ungeglätteten Flächen der Vorrichtung, wie Behälterwandungen, Rührwerkwellen, Fördermittel etc., die mit dem zu behandelnden Gut in Berührung kommen, an eine

009819/1661

Wärmequelle angeschlossen sind.

22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß Abscheideteil (2), Läuterungsteil (1) und Reinigungsteil (3) von geschlossenen Behältern gebildet werden, die unter einem inneren Überdruck stehen.

009819/1661

DAB ORIGINAL

-57-  
Leerseite

1947251

15 6. MAI 1970

9 -71-

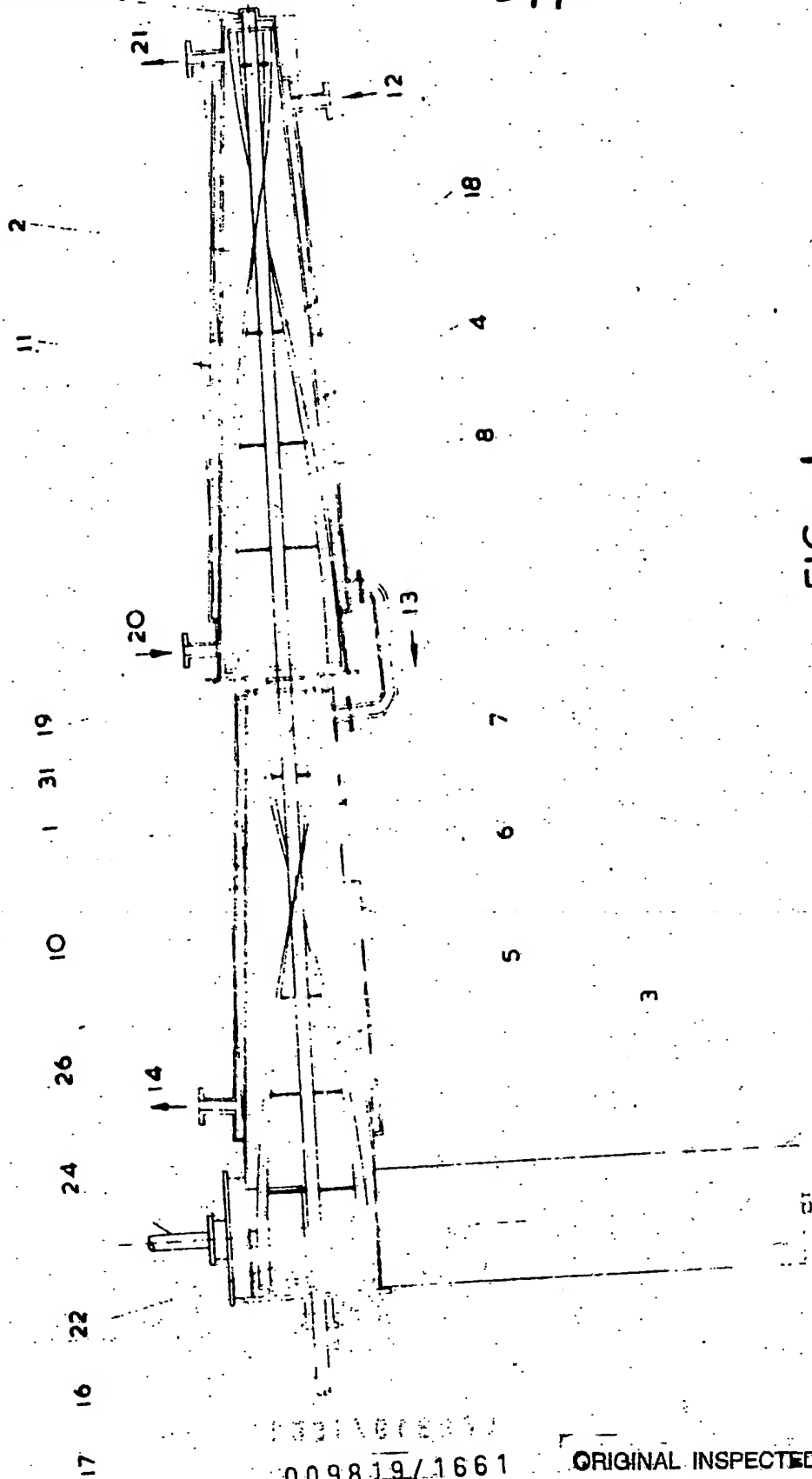
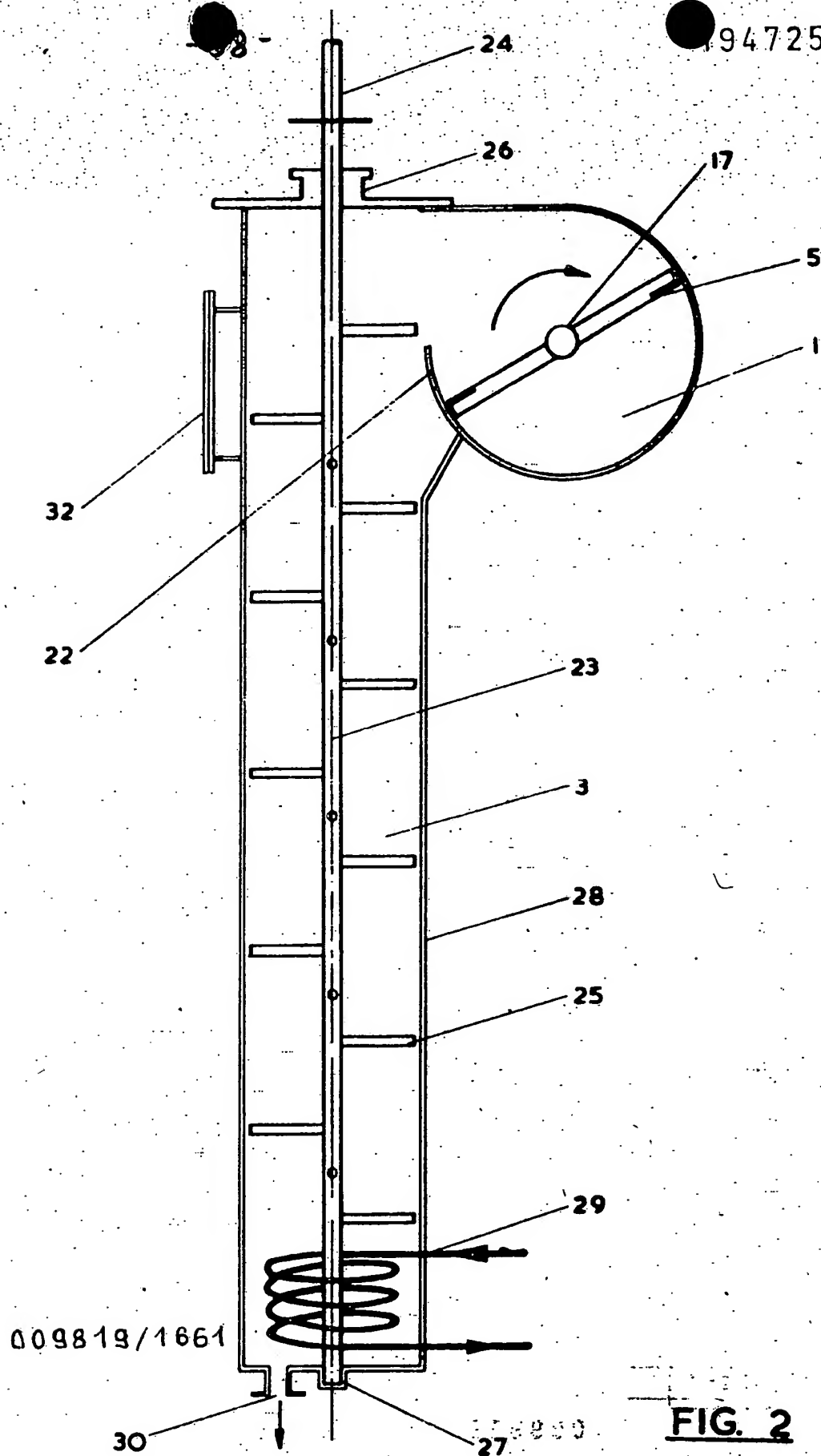


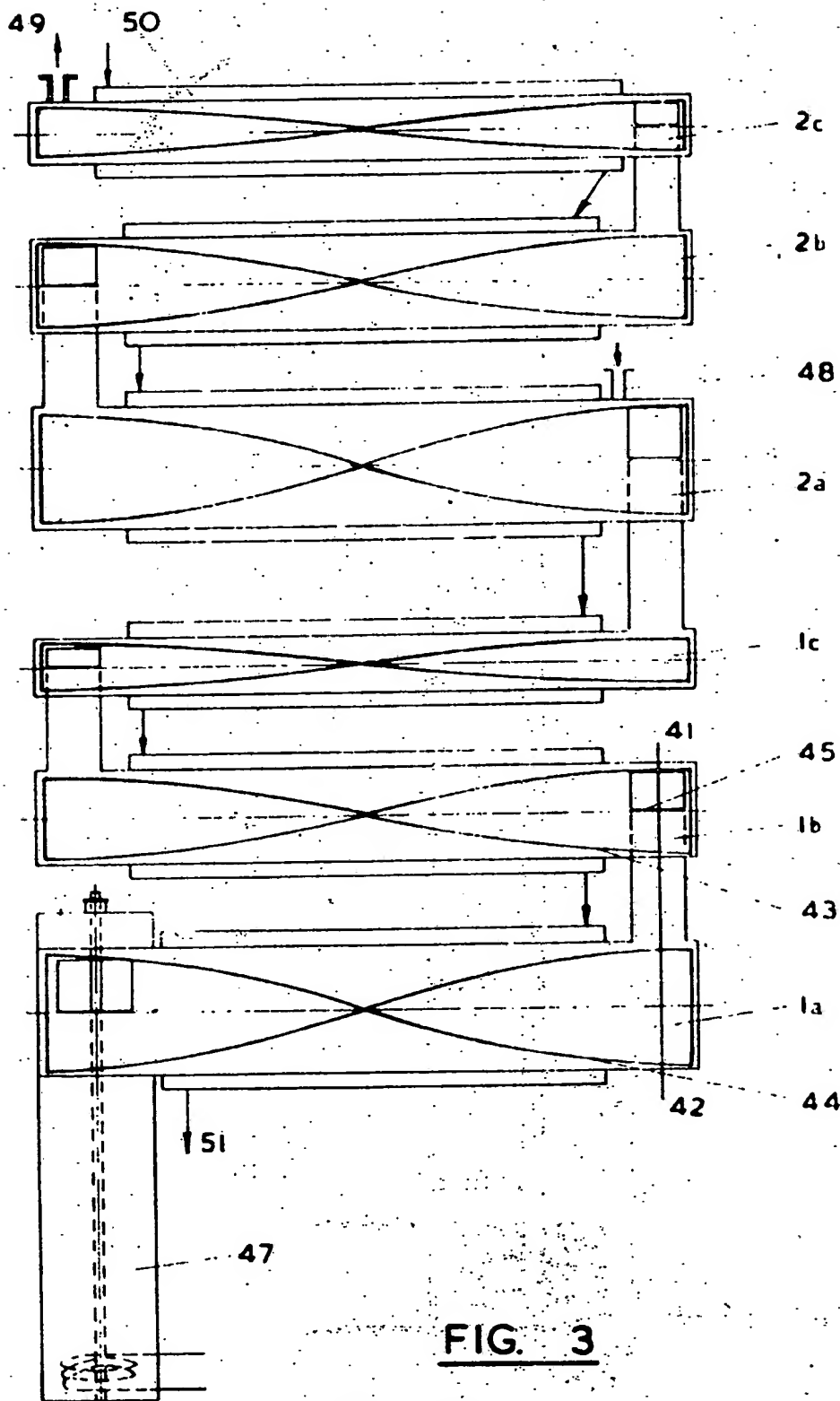
FIG. 1

009819/1661

ORIGINAL INSPECTED

947251





009819/1661

ORIGINAL INSPECTED

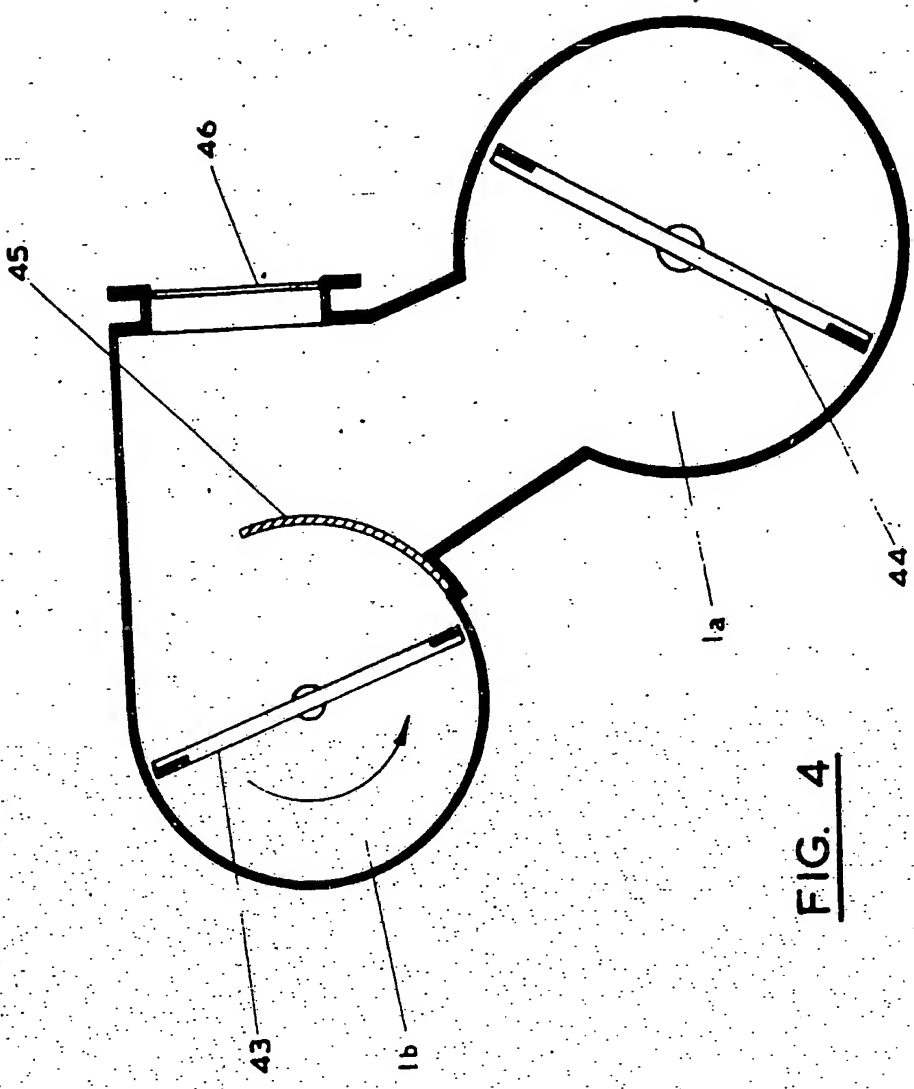
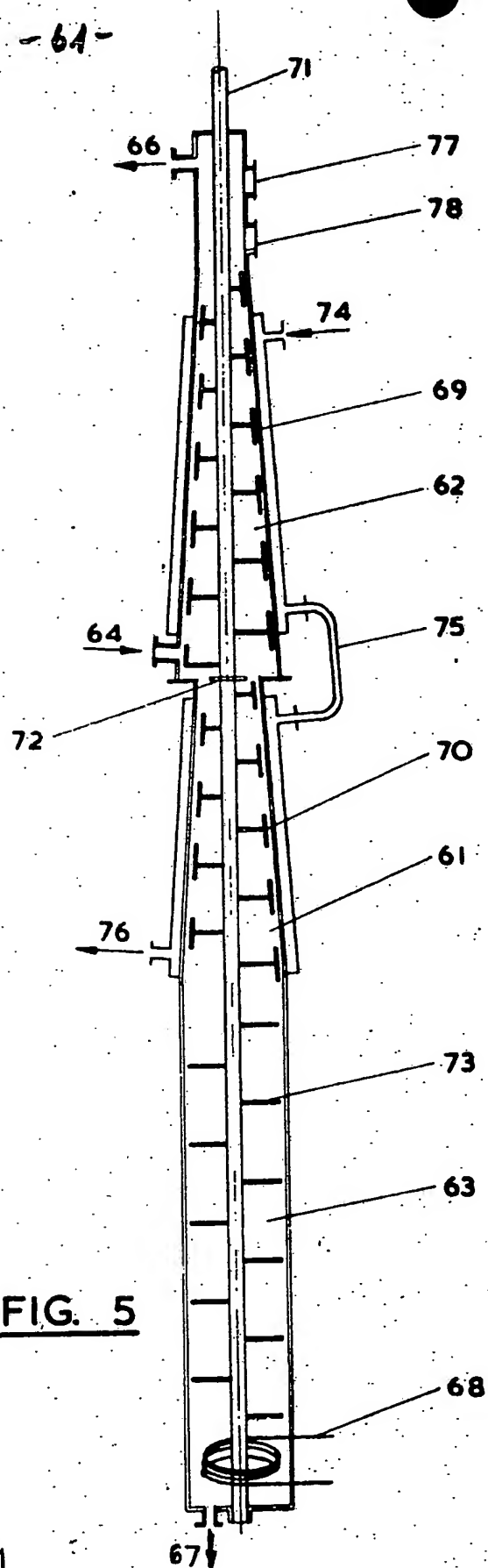


FIG. 4

009819/1661

ORIGINAL INSPECTED

- 64 -

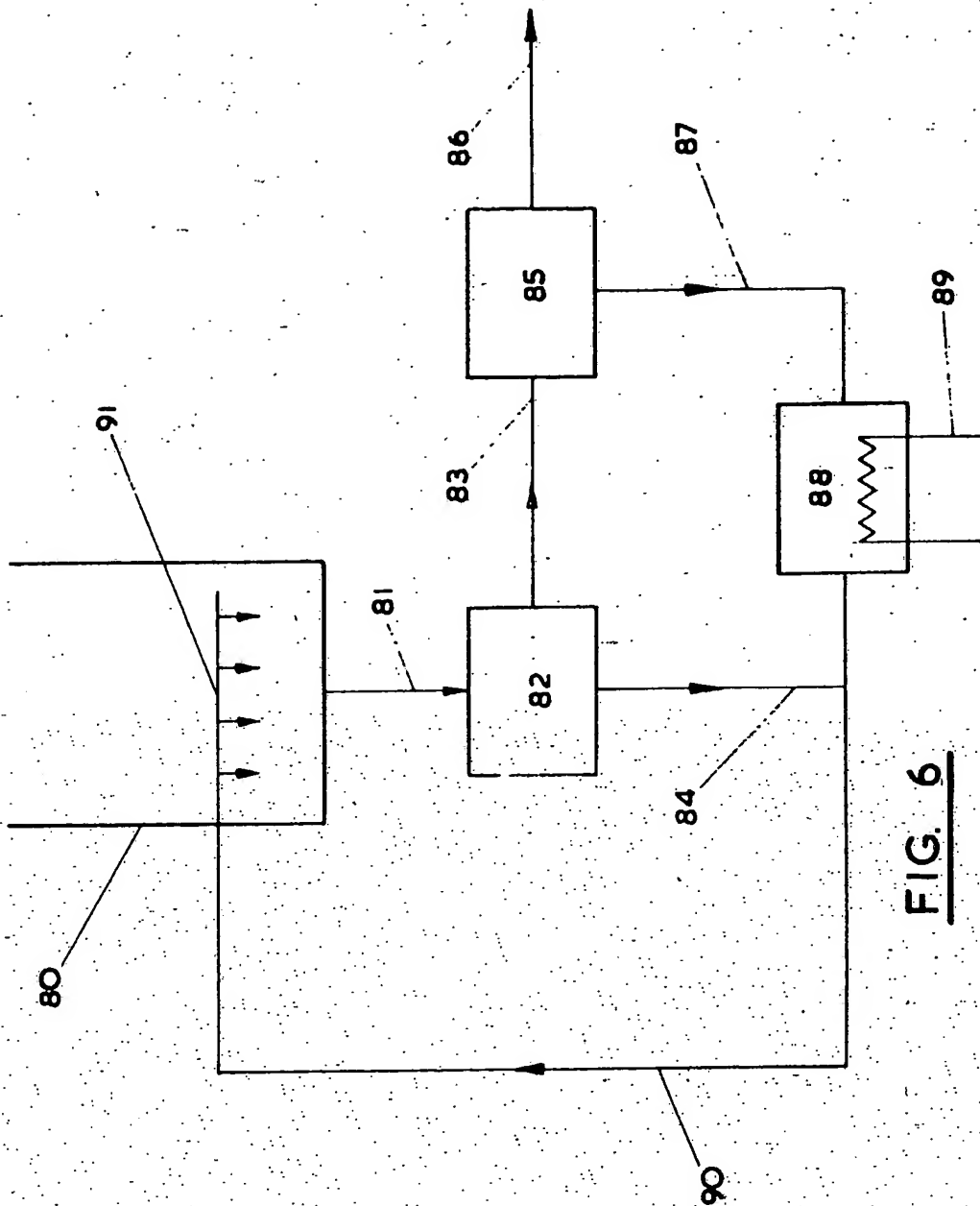
FIG. 5

009819/1661

ORIGINAL INSPECTED



-62-

FIG. 6

009819/166120

92

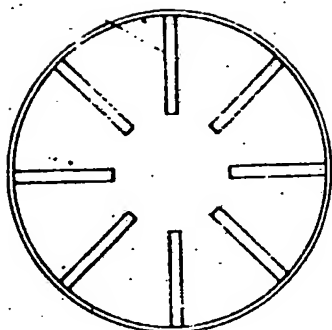


FIG. 8

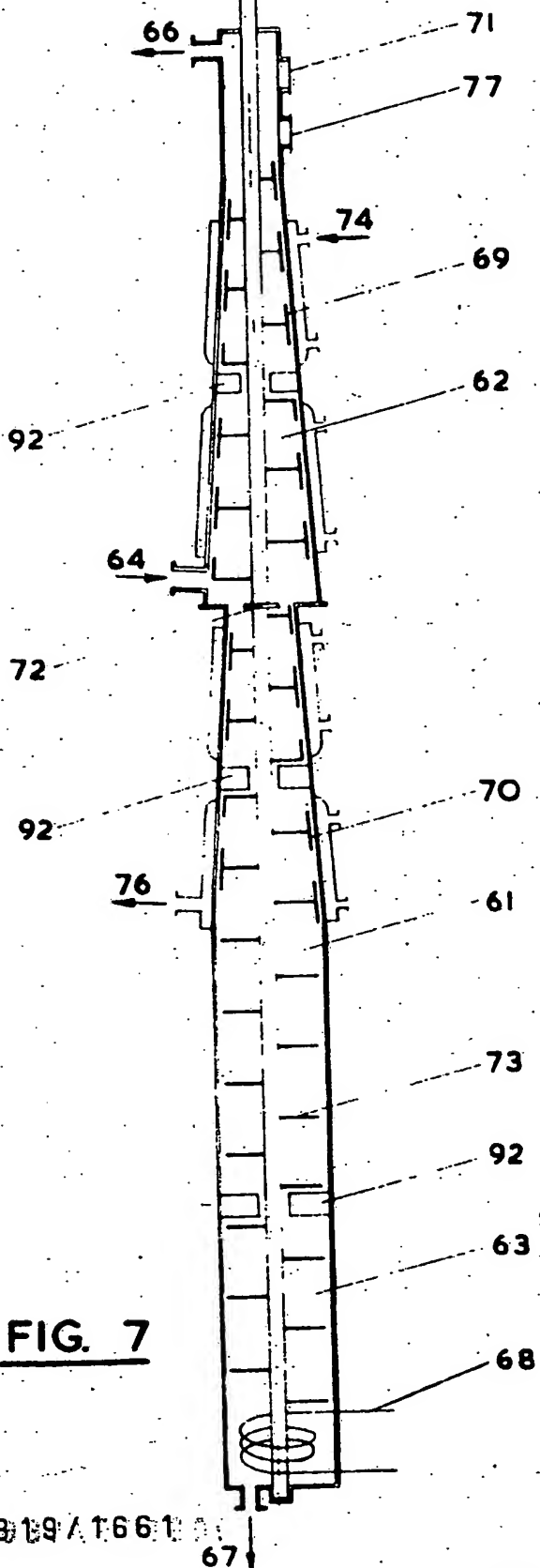


FIG. 7

009819/1661

ORIGINAL INSPECTED

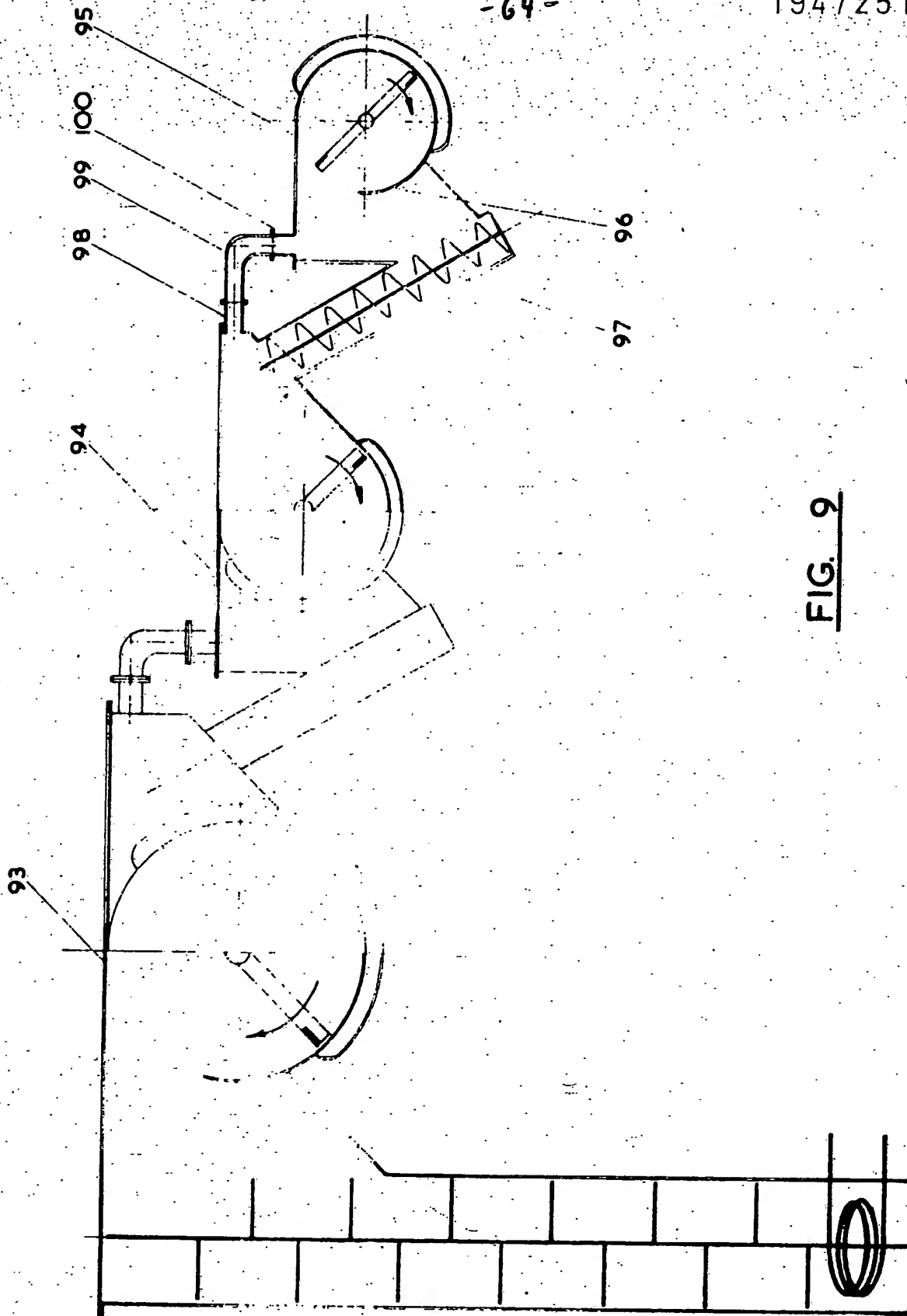


FIG. 9

009819/1661

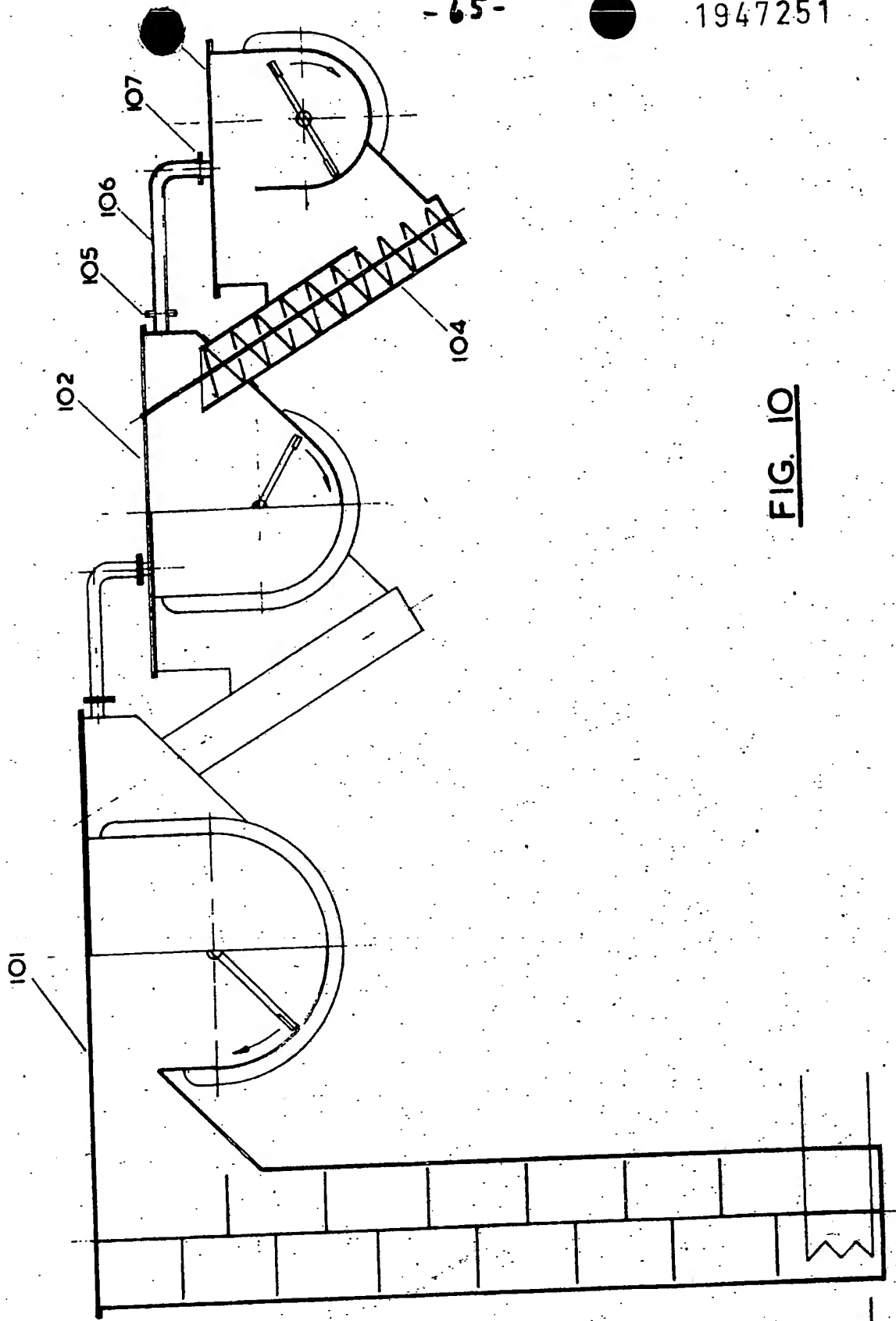


FIG. 10

009819/1661

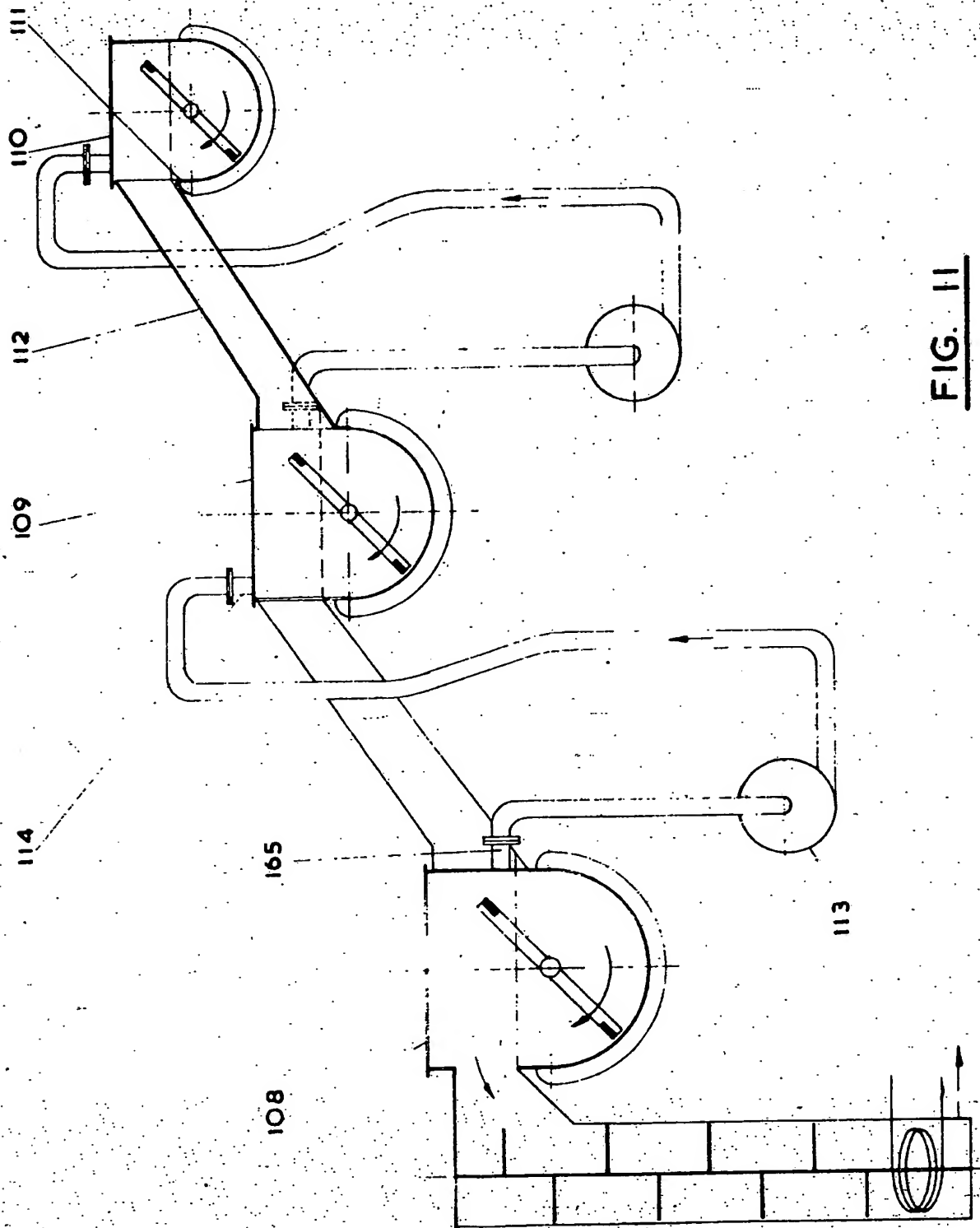
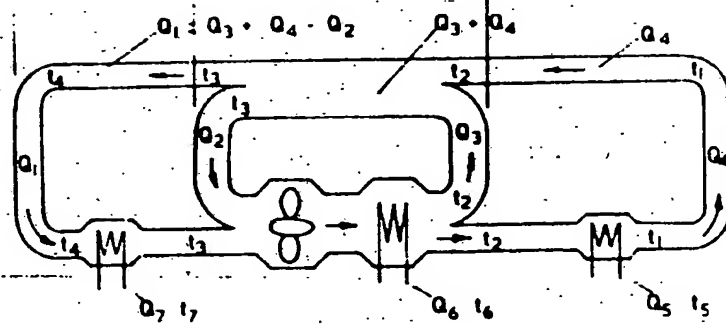
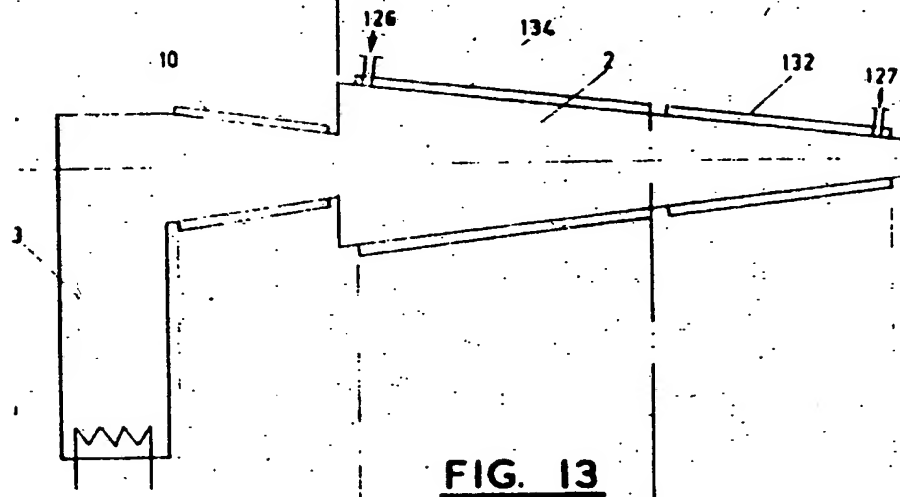
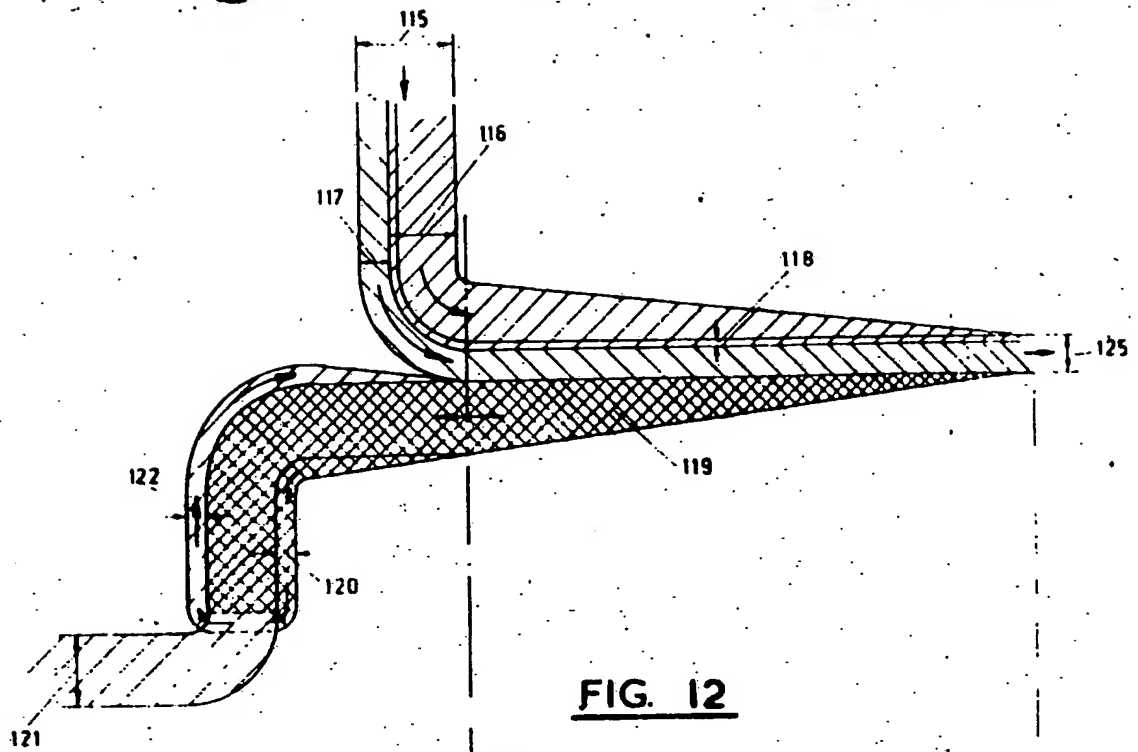
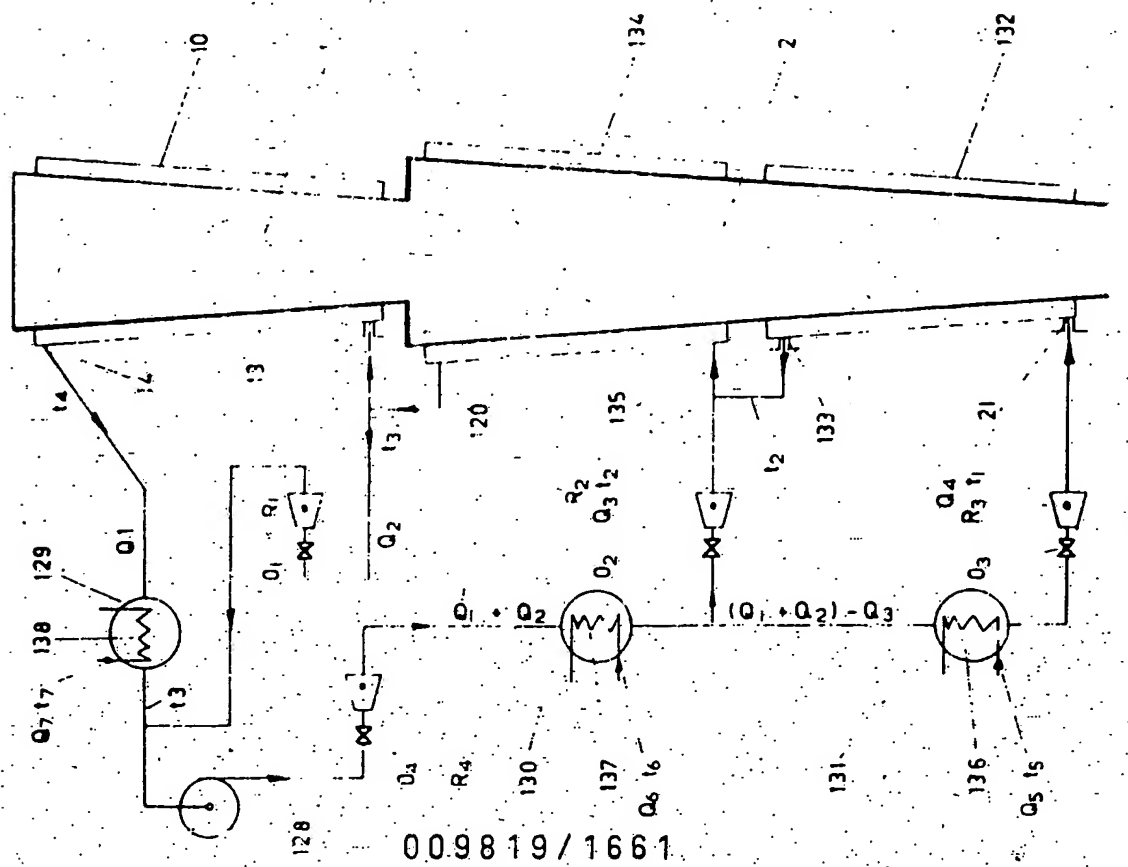
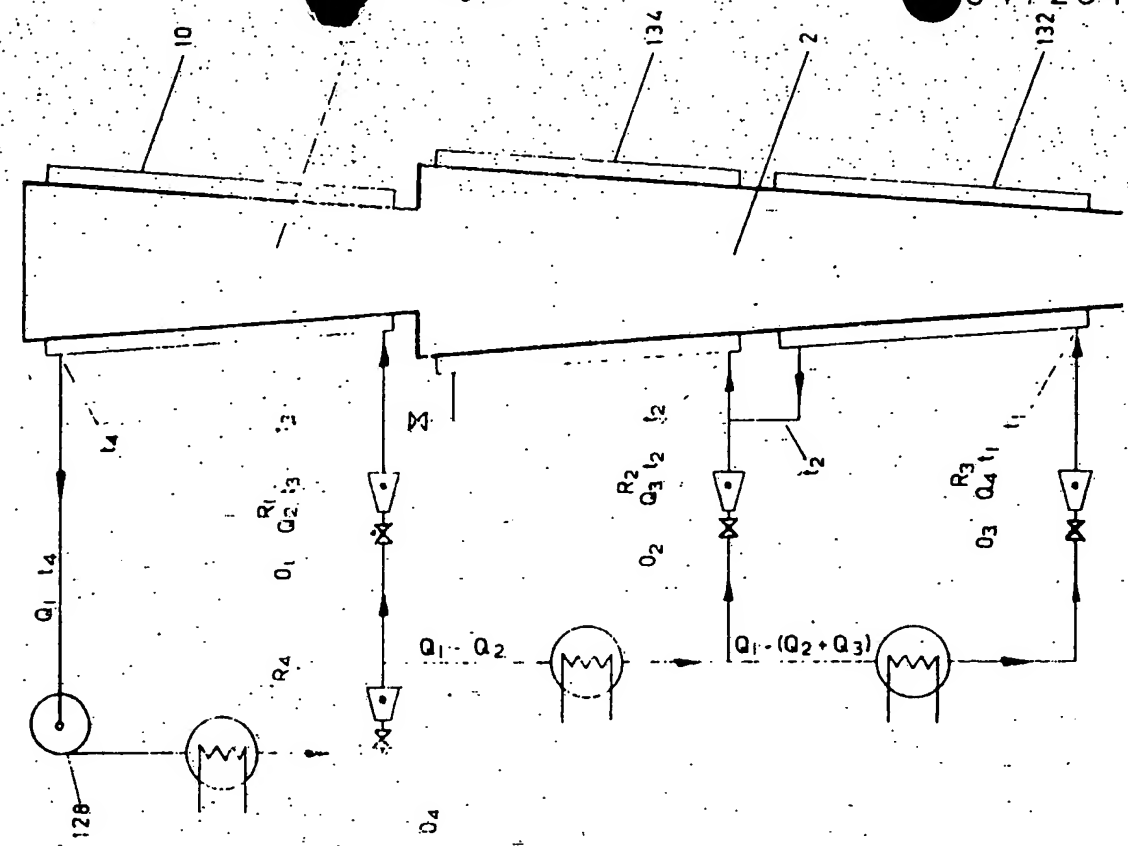


FIG. 11





009819/1661

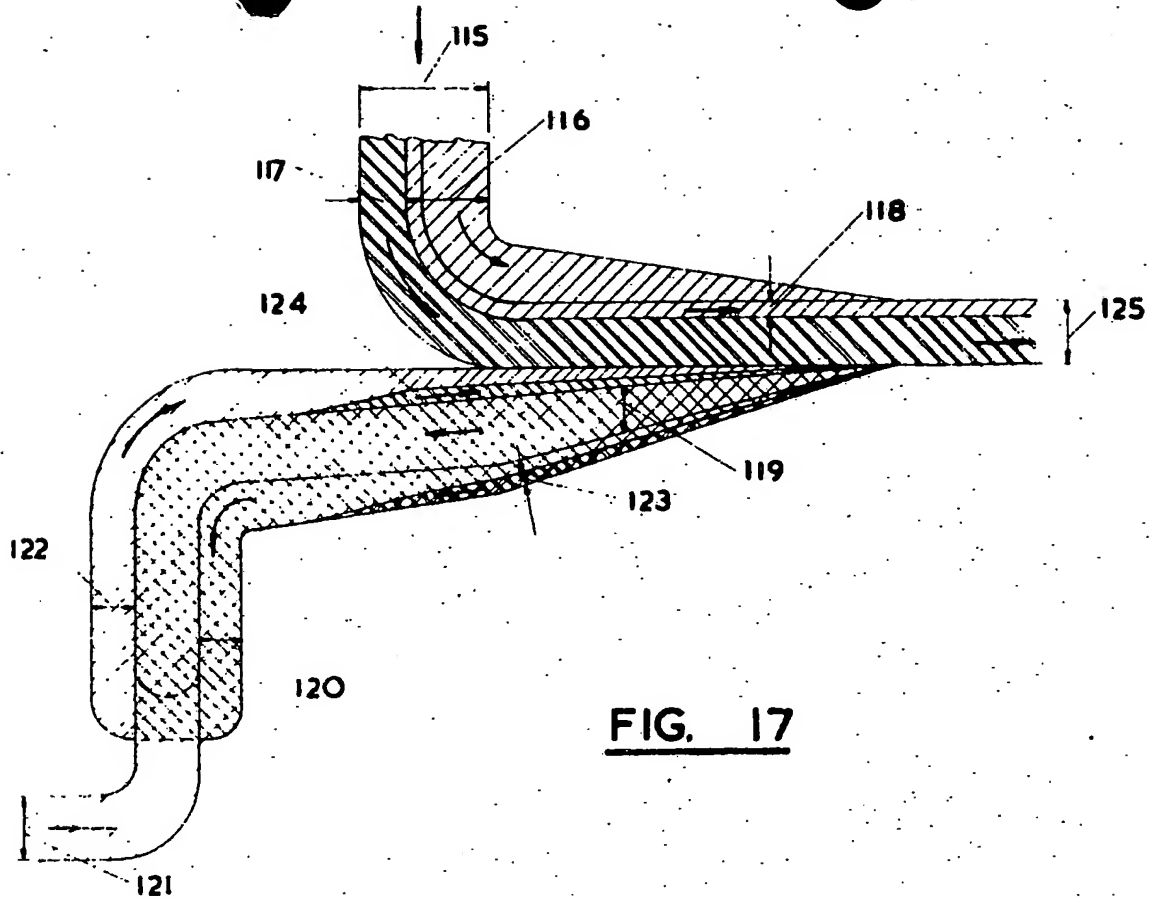


FIG. 17

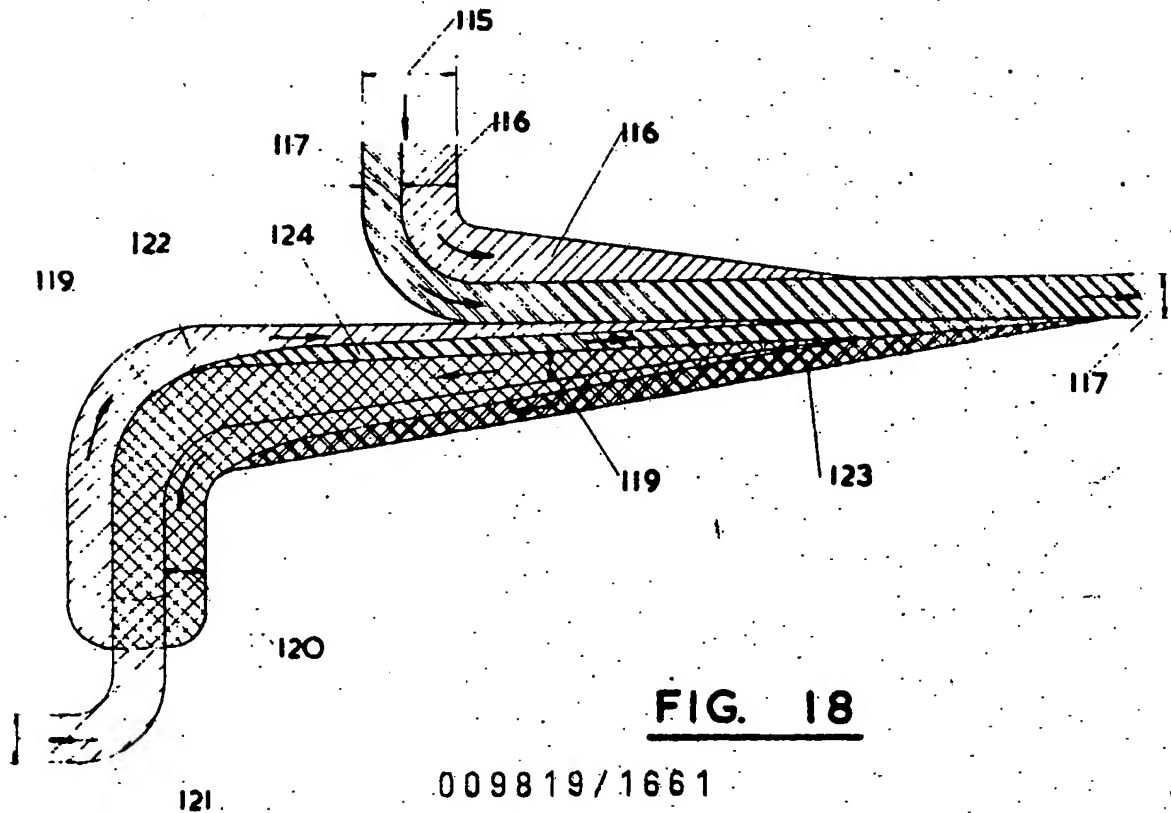


FIG. 18



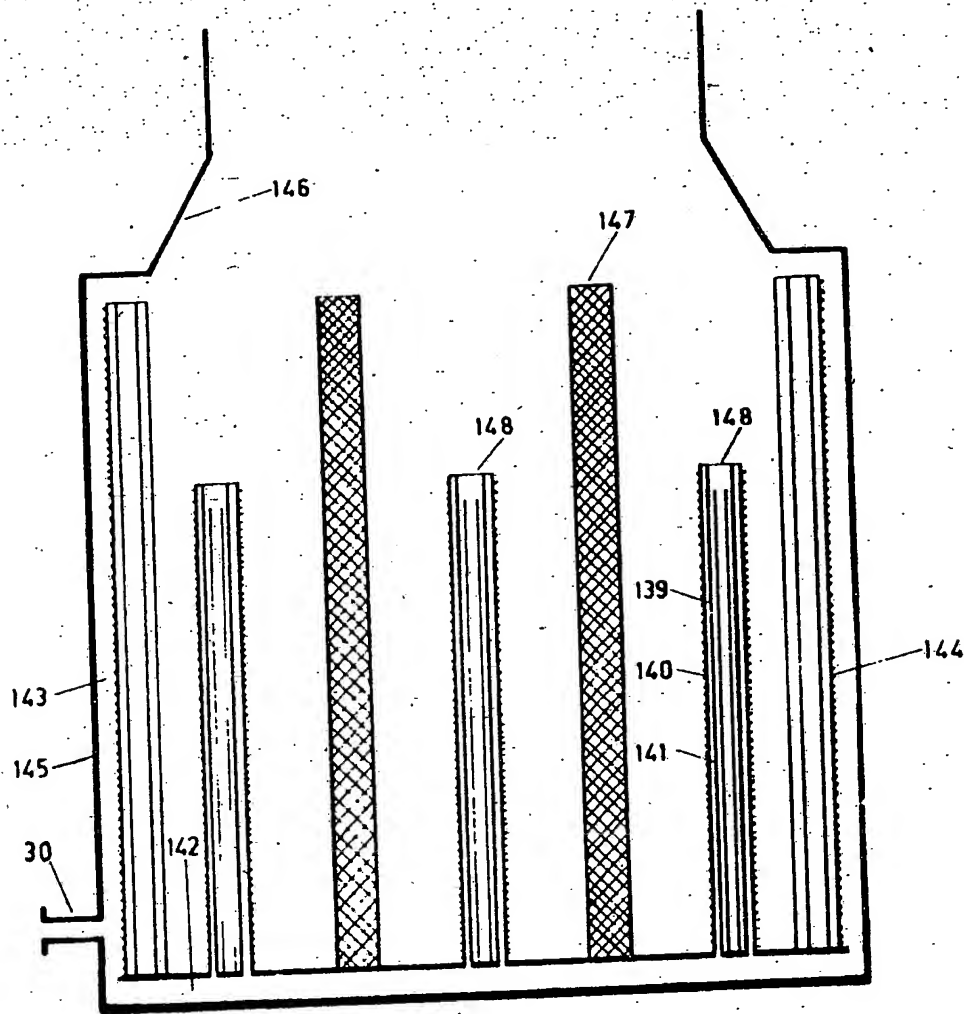


FIG. 19

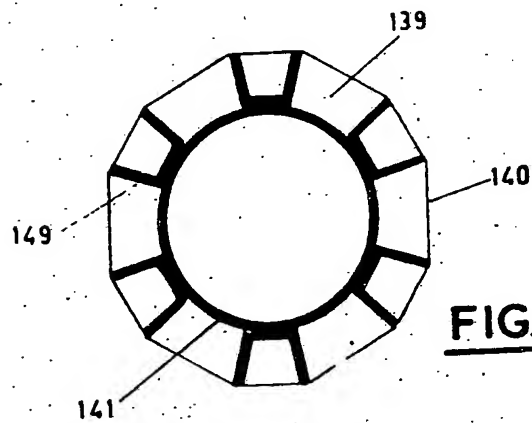


FIG. 20

009819/1661

1218255

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**